

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marcel EYRAUD

Ingénieur E.N.S.R.G.

Attaché de recherches au C.N.R.S.

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE SUR UNE ALUMINE ET SUR UN GEL DE SILICE DES PROPRIÉTÉS DE L'EAU SUPERFICIELLE.

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 23 Juillet 1965 devant la Commission d'Examen :

MM. M. PRETTRE..... *Président*

J. JANIN.....

B. IMELIK.....

Y. TRAMBOUZE

} *Examineurs*

LYON
1965

THESE

par

M. L. LAFITTE, DOCTEUR EN DROIT, AGRÉGÉ DE LA FACULTÉ DE DROIT DE BORDEAUX

présentées

à la Faculté de Droit de Bordeaux

pour l'obtention

du grade de Docteur en Droit

et de la Légion d'Honneur

le 15 Mars 1904

à Bordeaux

Par M. L. LAFITTE

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE DROIT DE BORDEAUX
15, rue de la Faculté de Droit, Bordeaux
M. L. LAFITTE, Docteur en Droit, Agrégé de la Faculté de Droit de Bordeaux

Imprimé par

M. L. LAFITTE

à Bordeaux, 15, rue de la Faculté de Droit

En 1904

Le 15 Mars 1904, à Bordeaux, par M. L. LAFITTE, Docteur en Droit, Agrégé de la Faculté de Droit de Bordeaux

M. L. LAFITTE, Docteur en Droit, Agrégé de la Faculté de Droit de Bordeaux
M. L. LAFITTE, Docteur en Droit, Agrégé de la Faculté de Droit de Bordeaux
M. L. LAFITTE, Docteur en Droit, Agrégé de la Faculté de Droit de Bordeaux
M. L. LAFITTE, Docteur en Droit, Agrégé de la Faculté de Droit de Bordeaux



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553428_0030

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marcel EYRAUD

Ingénieur E.N.S.R.G.

Attaché de recherches au C.N.R.S.

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE SUR UNE ALUMINE ET SUR UN GEL DE SILICE DES PROPRIÉTÉS DE L'EAU SUPERFICIELLE.

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 23 Juillet 1965 devant la Commission d'Examen :

MM. M. PRETTRE.....	<i>Président</i>
J. JANIN.....	} <i>Examineurs</i>
B. IMELIK.....	
Y. TRAMBOUZE	

LYON
1965



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER.

Assesseurs

MM. MESNARD, BODIN.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie	MM. SARAZIN	Physique nucléaire
PRETTRE	Chimie industrielle	BODIN	Microbiologie et Mycologie
COURTY	Chimie-Physique	PERES	Physiologie
KUHNER	Botanique	MESNARD	Electronique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée	GRANDMONTAGNE	Physique
PARIS	Chimie minérale	BOUTILLIER	Minéralogie
AUMERAS	Chimie	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
COLONGE	Chimie organique	DREUX	Chimie organique
JANIN	Physique générale	TEICHNER	Chimie industrielle
FLANDRIN	Géologie appliquée	PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
BERNARD	Physique industrielle	MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Jean	Astronomie	DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
NIGON	Zoologie expérimentale	PHILBERT	Physique nucléaire
GAUTHIER Henri	Géologie générale	COHEN-ADAD	Chimie
WAUTIER	Zoologie	DAVID Louis	Géologie générale
CHOPIN	Chimie biologique	CHANEL	Psychophysiologie
CUEILLERON	Chimie	MAURY	Méthodes mathématiques de la Physique
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral	GAUTHIER Jean	Chimie
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée	GAUME	Physique expérimentale
DEPRAZ	Physique nucléaire		

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
UZAN	Physique S. P. C. N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
Mme ERICSON	Physique générale
LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences

MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M. P. C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques
Mlle CALAIS	Mathématiques
GUSAKOW	Physique
Mlle THOMAS	Chimie Minérale

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A Monsieur le Professeur M. PRETTRE

Correspondant de l'Institut

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse,

en témoignage de mon respect et de ma gratitude.

A Monsieur B. IMELIK

Directeur de Recherche au
Centre National de la Recherche Scientifique,

en témoignage de ma respectueuse reconnaissance.

A mes Parents :

je leur dois tout.

A ma Femme :

elle a su partager mes soucis.

A Philippe et Didier :

ils sont ma joie de vivre.

A mes Frères : Charles, Ivan, Lucien et Paul :

ils m'ont tracé la voie.

AVANT PROPOS

Le présent travail a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, à Villeurbanne. Je ne saurais l'exposer sans exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur PRETTRE, mon respectueux attachement et ma reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son laboratoire ; l'intérêt qu'il m'a témoigné et ses conseils m'ont été précieux.

Monsieur B. IMELIK, Directeur de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique, a assuré la direction de ce travail. Qu'il me permette de lui exprimer ma gratitude pour son aide efficace, pour l'attention qu'il n'a cessé d'apporter à mon travail et pour la confiance qu'il m'a témoignée.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma très fidèle reconnaissance à mes frères Charles EYRAUD, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon et Lucien EYRAUD, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. J'ai largement profité de leurs conseils et des ressources de leurs laboratoires où un accueil sympathique m'était toujours réservé.

Je remercie Monsieur le Professeur JANIN et Monsieur Y. TRAMBOUZE, Directeur Scientifique au Centre National de la Recherche Scientifique, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de faire partie de mon jury de thèse.

Je prie Monsieur le Professeur BONNEMAY de croire à ma reconnaissance pour m'avoir parrainé auprès du Centre National de la Recherche Scientifique.

Que Monsieur M. RICHARD trouve ici l'expression de ma vive gratitude pour m'avoir fait profiter de son aide matérielle et de son expérience, dans la réalisation de l'appareillage calorimétrique.

La collaboration entre les différents Services de l'Institut de Recherches sur la Catalyse a été pour moi un concours précieux. A cet égard je remercie Monsieur MATHIEU, Maître de Recherche, Messieurs NACCACHE et GRAVELLE, Chargés de Recherche, pour l'accueil amical qu'il nous ont toujours réservé.

Enfin, je ne saurais oublier l'aide efficace que m'a apportée Monsieur R. PETIAUD. Serein dans les jours sombres, enthousiaste dans la réussite, il fut pour moi un collaborateur dévoué, habile et compétent.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION.....	1

PREMIERE PARTIE

Chaleurs d'adsorption d'eau sur alumine et sur gel de silice

CHAPITRE I : GENERALITES

I - Chaleur d'adsorption.....	7
II - Variations des chaleurs d'adsorption avec le taux de recouvrement.....	8

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - Introduction.....	9
II - Le calorimètre.....	9
a/ Description.....	9
b/ Principe de fonctionnement.....	11
c/ Etalonnage.....	13
d/ Adaptation pour les mesures de chaleurs d'adsorption.....	14
e/ Avantages du calorimètre utilisé.....	18
f/ Appareillage annexe.....	18
III- L'appareillage gravimétrique.....	20
IV- Méthode expérimentale.....	22
a / Appareillage.....	22
b/ Mode opératoire.....	22
c / Détermination de la chaleur d'adsorption.....	22
d / Précision des mesures.....	23
e/ Présentation des courbes.....	23

CHAPITRE III : ADSORPTION D'EAU SUR ALUMINE

I - Introduction.....	27
II - Matière première.....	27
III- Chaleurs d'adsorption à 20,5° C.....	28
a / Résultats expérimentaux.....	28
b/ Discussion.....	29
IV- Adsorption après traitement thermique sous vide.....	32
a/ Conditions opératoires.....	32
b/ Adsorption à 124° C.....	33
c/ Adsorption à 305° C.....	33
d/ Adsorption à 210° C.....	34
è/ Adsorption à 420, 500, 600° C.....	35
f/ Discussion.....	37
1 - Sur les deux types d'adsorption.....	37
2 - Sur le recouvrement de surface après traitement thermique.....	38

CHAPITRE IV : ADSORPTION D'EAU SUR SILICE

I - Introduction.....	41
a/ Etat des connaissances actuelles.....	41
b/ But du travail entrepris.....	43
II - Matière première.....	44
III- Etude de l'adsorption physique à 21° C.....	44
a/ Résultats expérimentaux.....	44
b/ Interprétation.....	44
IV- Adsorption après traitement thermique sous vide.....	47
a/ Résultats expérimentaux.....	47
b/ Discussion.....	48

DEUXIEME PARTIE

Mesures électriques sur la phase adsorbée

CHAPITRE I : THEORIE ELEMENTAIRE DES DIELECTRIQUES

I - La polarisation diélectrique.....	52
II - La permittivité complexe.....	54
III- Mécanisme moléculaire de la polarisation.....	56

CHAPITRE II : MESURES ELECTRIQUES SUR LA PHASE ADSORBEE

I - Intérêt de la méthode.....	57
II - Résultats des études antérieures relatives à ϵ'	59

CHAPITRE III : ETUDES EXPERIMENTALES

I - Introduction.....	61
II - Appareillage et matière première.....	61
III- Résultats.....	62
IV- Discussion.....	63

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES.....

67

BIBLIOGRAPHIE.....

71

INTRODUCTION

La conductibilité superficielle des isolants a déjà fait l'objet de nombreux travaux ⁽¹⁻³⁾. Leurs auteurs ont été amenés à l'attribuer à la couche d'eau adsorbée à la surface du solide.

Récemment, il a été montré qu'il était possible d'utiliser une phase adsorbée sur un support poreux comme électrolyte, pour constituer une pile à combustible ⁽⁴⁾. Cependant, l'origine et la nature des porteurs de charges n'ont jamais été clairement établies ⁽⁵⁻⁷⁾.

Il nous a semblé qu'il était impossible d'élucider le mécanisme de la conduction superficielle, sans avoir une connaissance précise des propriétés physico-chimiques de l'interface gaz-solide. En tout premier lieu il importe de caractériser l'état et la mobilité des molécules adsorbées ce qui implique en particulier la connaissance des chaleurs d'adsorption.

C'est en vue d'approfondir ce problème, que nous avons entrepris ce travail, avec la perspective d'aborder ultérieurement l'étude électrochimique de la phase adsorbée.

I - L'ADSORPTION DES GAZ SUR LES SOLIDES

Quand un gaz est mis en contact avec un solide, la concentration des molécules gazeuses à l'interface est généralement supérieure à celle existant dans la phase gazeuse. Cette tendance à l'accumulation est appelée adsorption.

L'expérience met en évidence deux types très différenciés d'adsorption et les premières discussions théoriques relatives à leur nature furent présentées en particulier par Taylor ⁽⁹⁾ et Lennard-Jones ⁽⁸⁾.

L'adsorption physique ⁽¹⁰⁻¹³⁾ se produit sur tout solide et, dans les conditions convenables, s'exerce vis-à-vis de n'importe quel gaz. Elle est due à l'existence, entre la surface du solide et les molécules d'une vapeur, de forces de Van der Waals généralement plus intenses que celles s'exerçant entre les molécules de l'espèce adsorbable. Il s'en suit que la chaleur d'adsorption physique est le plus souvent supé-

rieure à la chaleur latente de liquéfaction du gaz, mais du même ordre de grandeur. Elle est instantanée et réversible. A l'exception de certains solides microporeux pour lesquels le diamètre des pores est du même ordre de grandeur que celui des molécules gazeuses, en dessous de la température critique de l'espèce adsorbable, l'adsorption devient toujours multimoléculaire quand la pression d'équilibre p approche de la pression de vapeur saturante p_0 de l'espèce adsorbée.

Le champ considérable d'application de l'adsorption physique, en particulier dans la détermination des textures poreuses (surface spécifique, volume et rayons des pores), a suscité un grand nombre de théories ⁽¹⁴⁻²¹⁾ parmi lesquelles il convient de citer celle de BRUNAUER EMMETT et TELLER ⁽²⁰⁾, qui, malgré ses imperfections discutées par de nombreux auteurs ⁽²²⁻²⁶⁾, s'est révélée particulièrement efficace dans la détermination des surfaces spécifiques.

L'adsorption chimique ⁽²⁷⁻²⁸⁾ est un phénomène sélectif que certains solides peuvent exercer vis-à-vis de certains gaz et dans lequel les molécules adsorbées sont maintenues à la surface du solide par de véritables liaisons chimiques. Les forces mises en jeu sont nettement supérieures à celles de Van der Waals et les chaleurs d'adsorption correspondantes sont souvent du même ordre de grandeur que celles libérées dans de nombreuses réactions chimiques exothermiques. Contrairement à l'adsorption physique, dans l'adsorption chimique, le recouvrement se limite toujours à une couche unimoléculaire. La connaissance des chaleurs d'adsorption au cours de l'établissement de la première couche, est donc le plus sûr critère permettant de différencier les deux types d'adsorption.

Si certaines chimisorptions peuvent être considérées comme instantanées, d'autres s'effectuent à vitesse mesurable ; elles exigent alors une énergie d'activation et ont été pour cela appelées par TAYLOR ⁽⁹⁾ "adsorptions activées". La désorption est toujours activée.

Le rôle fondamental que joue la chimisorption en catalyse hétérogène, justifie le grand nombre de travaux, tant expérimentaux que théoriques ^(14, 29-35), qu'elle a suscités.

II - LES TECHNIQUES D'ETUDES

L'étude directe de l'adsorption concerne les équilibres et les vitesses avec lesquelles ils sont atteints. Pour un couple adsorbant-adsorbat donné, le volume adsorbé v , à l'équilibre, ne dépend que de la température et de la pression.

A température constante, les variations du volume adsorbé en fonction de la pression, permettent de construire les isothermes : $v = f(p)_T$.

A pression constante les isobares sont obtenus en mesurant le volume adsorbé en fonction de la température : $v = f(T)_p$.

On construit également les isostères en étudiant les variations de la pression

p en fonction de la température, à volume adsorbé constant : $p = f(T)_v$.

Un autre type d'investigation consiste à déterminer les chaleurs d'adsorption, soit directement au moyen de mesures calorimétriques, soit indirectement à partir des isostères, par application de la formule de CLAPEYRON.

L'étude indirecte de l'adsorption peut être entreprise par l'intermédiaire des propriétés de la phase adsorbée. C'est ainsi qu'ont été utilisées par exemple la spectrographie infra-rouge et la spectroscopie hertzienne (adsorption dipolaire de DEBYE, résonance magnétique nucléaire et résonance paramagnétique électronique).

En particulier, l'étude de la variation de permittivité du système adsorbant-adsorbat, en fonction de la quantité de gaz fixée, présente un certain intérêt, surtout dans le cas de la vapeur d'eau. Les mesures de constantes diélectriques, qui s'étaient révélées fructueuses dans l'étude des états solide et liquide, permettent en effet d'obtenir certaines informations concernant l'état physique et la mobilité des molécules adsorbées. Mais il existe encore une grande confusion dans l'interprétation des résultats.

Il est cependant bien admis, actuellement, que les discontinuités souvent observées dans les variations de permittivité d'un système gaz-solide, apparaissant au cours de l'adsorption physique du gaz, peuvent s'interpréter par l'existence de différents types de sites à la surface du solide. Cette hypothèse peut être vérifiée expérimentalement en caractérisant chaque type de sites par la chaleur d'adsorption correspondante.

Nous nous sommes proposés d'étudier le système eau-alumine, par l'emploi simultané des méthodes thermodynamiques et électriques. Pour cela nous avons d'une part effectué des mesures de constantes diélectriques dans le domaine des basses fréquences, d'autre part déterminé les chaleurs différentielles d'adsorption dans un large domaine de température et de pression grâce à la mise au point d'un dispositif microcalorimétrique très élaboré.

Les techniques utilisées ont permis d'apporter quelques précisions sur la nature de l'eau superficielle et sur l'état de la phase adsorbée physiquement.

Le comportement, vis-à-vis de l'eau, de l'alumine expérimentée, a également été comparé à celui d'un gel de silice.

PREMIERE PARTIE

CHALEURS D'ADSORPTION D'EAU SUR ALUMINE ET SUR GEL DE SILICE

CHAPITRE I

GENERALITES

I - CHALEUR D'ADSORPTION

Le terme "chaleur d'adsorption" a provoqué de nombreuses mises au point ⁽³⁶⁻³⁹⁾, dues à l'ambiguïté de la définition. Etant donné que la chaleur échangée par un système avec le milieu extérieur, au cours d'une transformation donnée, dépend du chemin parcouru, la définition de la chaleur d'adsorption dépend non seulement du système extérieur choisi, mais aussi des conditions dans lesquelles s'effectue la transformation.

Dans tout ce qui suit, le système d'adsorption est constitué par une enceinte contenant les trois phases : adsorbant, adsorbat et gaz.

Si l'adsorption de dn_s moles de gaz est accompagnée d'un échange de chaleur dQ entre le système et le milieu extérieur, la chaleur différentielle d'adsorption sera définie par :

$$q = \frac{dQ}{dn_s} \quad (n_s : \text{nombre de moles adsorbées.})$$

et la chaleur intégrale d'adsorption par :

$$Q = \int_0^{n_s} q \cdot dn_s$$

dQ dépendant des conditions dans lesquelles s'est produite l'adsorption, on voit que plusieurs chaleurs différentielles peuvent être définies.

En particulier, si la chaleur d'adsorption est mesurée isothermiquement, de telle sorte qu'aucun travail extérieur $P \cdot dV$ n'intervienne au cours de l'adsorption, la chaleur différentielle vraie q_d est obtenue. Par contre si l'adsorption a lieu dans des conditions à la fois isotherme et isobare, on obtient la chaleur différentielle

isostérique q_{iso} .

On démontre que cette dernière peut être également définie par la formule de CLAUSIUS-CLAPEYRON :

$$q_{iso} = R T^2 \left\{ \frac{\partial \ln . p}{\partial T} \right\}_{\theta = C} \text{ te } (\theta : \text{taux de recouvrement})$$

Indépendamment de toutes considérations théoriques, il est possible de déterminer expérimentalement une chaleur d'adsorption dans un calorimètre contenant l'adsorbant, quand de petites quantités de gaz sont admises et partiellement adsorbées. Pratiquement la chaleur différentielle obtenue q_{cal} est voisine de q_d et q_{iso} .

Pour l'adsorption chimique, la détermination expérimentale des chaleurs d'adsorption est particulièrement intéressante car elle permet l'étude d'adsorptions complexes alors que l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON n'est applicable qu'à des adsorptions qui s'effectuent dans des conditions thermodynamiques très strictes de réversibilité.

Les chaleurs d'adsorption variant avec le taux de recouvrement, il importe de suivre au plus près cette variation en procédant à l'introduction de quantités minimales de gaz et en mesurant les très faibles quantités de chaleur mises en jeu. De ce fait le calorimètre doit être abandonné au profit du microcalorimètre. De nombreux appareils ont été décrits (40-47) .

Un des plus élaboré est le microcalorimètre TIAN-CALVET (48-50) . Il fut utilisé avec succès par GRAVELLE (51-52) pour l'étude de l'oxydation catalytique de l'oxyde de carbone sur l'oxyde de nickel.

II - VARIATION DES CHALEURS D'ADSORPTION AVEC LE TAUX DE RECOUVREMENT :

Il a été fréquemment observé que la chaleur d'adsorption Q diminue lorsque le taux de recouvrement θ augmente. Plusieurs hypothèses ont été formulées pour expliquer cette variation :

- interaction des molécules adsorbées (53-55),
- nature de la liaison entre adsorbat et adsorbant (56-57),
- hétérogénéité de la surface (58-59),

Dans certains cas, différents effets peuvent se manifester simultanément ; en particulier l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide peut se faire avec formation simultanée de deux types différents de couches adsorbées (60-61) .

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - INTRODUCTION

La mesure des chaleurs différentielles d'adsorption exige la mise en présence dans un calorimètre d'une certaine quantité de solide et de quantités minimales de gaz, ajoutées successivement. L'évaluation de la quantité adsorbée et de la chaleur dégagée, permet de tracer la courbe de variation de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement.

L'appareillage utilisé comporte un microcalorimètre et une balance électronique enregistreuse très sensible permettant la mesure précise de faibles quantités adsorbées.

II - LE CALORIMETRE :

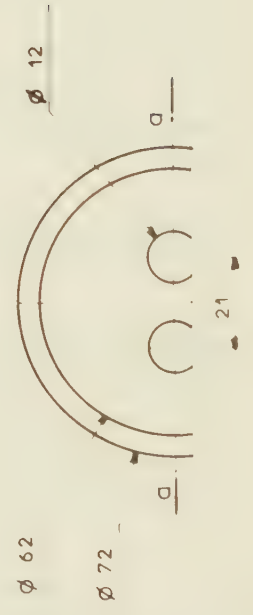
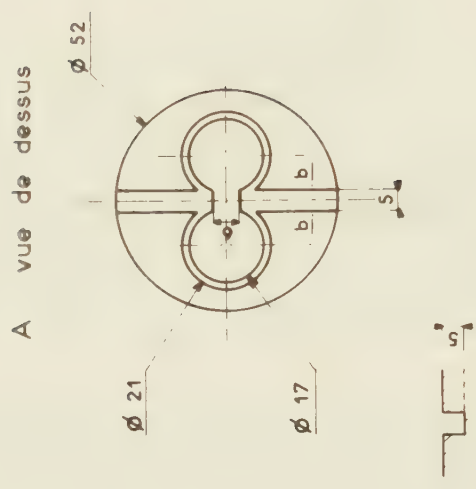
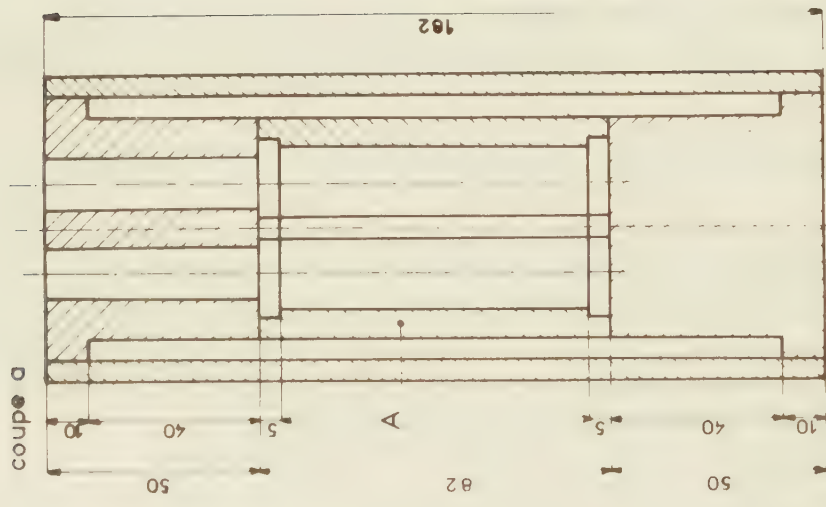
Notre étude nécessitant des mesures dans un large domaine de température, nous avons adopté un dispositif à thermocouples ^(62, 63) dérivé du calorimètre TIAN-CALVET ^(48, 49) mais fonctionnant de la température ambiante jusqu'à 800° C. Les améliorations technologiques apportées à cet appareil par RICHARD ⁽⁶⁴⁾, prévues pour l'analyse enthalpique différentielle quantitative, le rendent parfaitement utilisable en calorimétrie isotherme, dans nos conditions d'expérience.

a) DESCRIPTION :

Il comprend essentiellement :

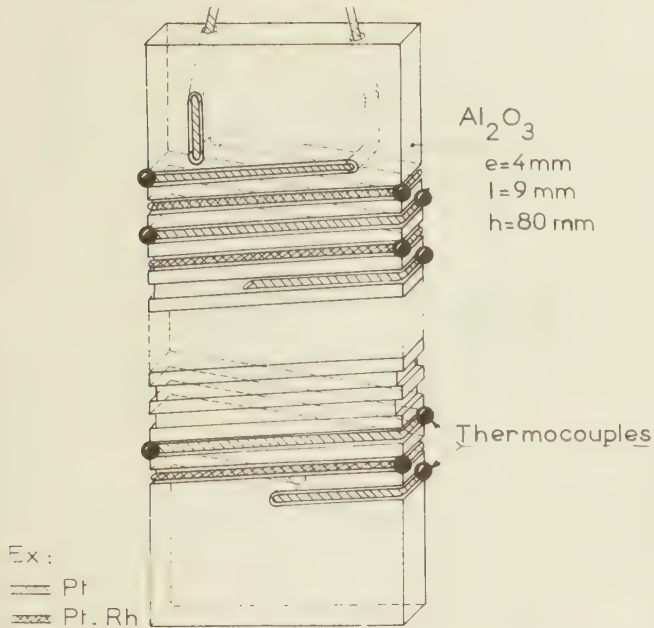
1/ Un bloc calorimétrique exécuté en acier réfractaire nichral (figure 1).

2/ Un détecteur à thermocouples, composé d'une barrette parallélépipédique supportant 60 soudures thermoélectriques (platine - platine rhodié) disposée entre deux cylindres d'alumine frittée (figures 2, 3).



BLOC CALORIMETRIQUE

Fig.1



L'un des cylindres constitue la cellule laboratoire, l'autre la cellule témoin.

A l'intérieur de chaque cellule un tube de platine de 0,30 mm d'épaisseur, fermé à une extrémité, permet d'uniformiser à chaque instant la température des cylindres d'alumine. Cette précaution est indispensable pour que la température détectée par les soudures le long d'une génératrice d'une cellule d'alumine corresponde bien à chaque instant à la température moyenne de cette cellule ; le cylindre de platine joue ainsi le rôle "d'intégrateur thermique".

FIGURE - 2 : Barrette porte-couples

L'ensemble détecteur (figure 3) est placé dans le bloc calorimétrique.

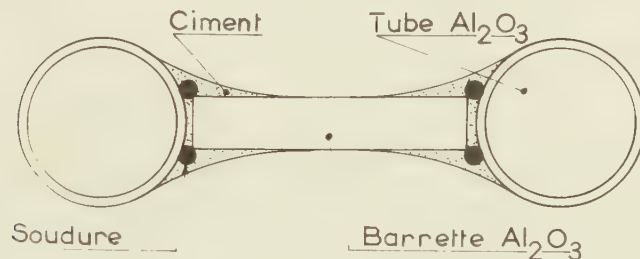


FIGURE - 3 : Coupe du détecteur à thermocouples

Le calorimètre ainsi constitué est logé dans un four (figure 4) maintenu à température rigoureusement constante par un système régulateur de haute précision. Des écrans thermiques (7 - figure 4) rendent homogène la température du bloc détecteur.

b) PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT :

En l'absence de phénomène thermique dans la cellule laboratoire, la force électromotrice différentielle de la batterie de thermocouples est nulle.

Tout phénomène endothermique ou exothermique provoque une variation de température de la cellule laboratoire. Il apparaît alors une force électromotrice $e(t)$ (la variable t étant le temps) dans le circuit des couples. Si le détecteur est branché aux bornes d'un galvanomètre enregistreur, à la force électromotrice $e(t)$ correspond une élévation $A(t)$ sensiblement proportionnelle à $e(t)$:

$$A(t) = k \cdot e(t), \quad k \text{ étant une constante caractéristique du galvanomètre.}$$

En régime permanent, c'est à dire lorsque la puissance calorifique P mise en jeu dans le calorimètre est constante, l'expérience montre que l'élévation A est

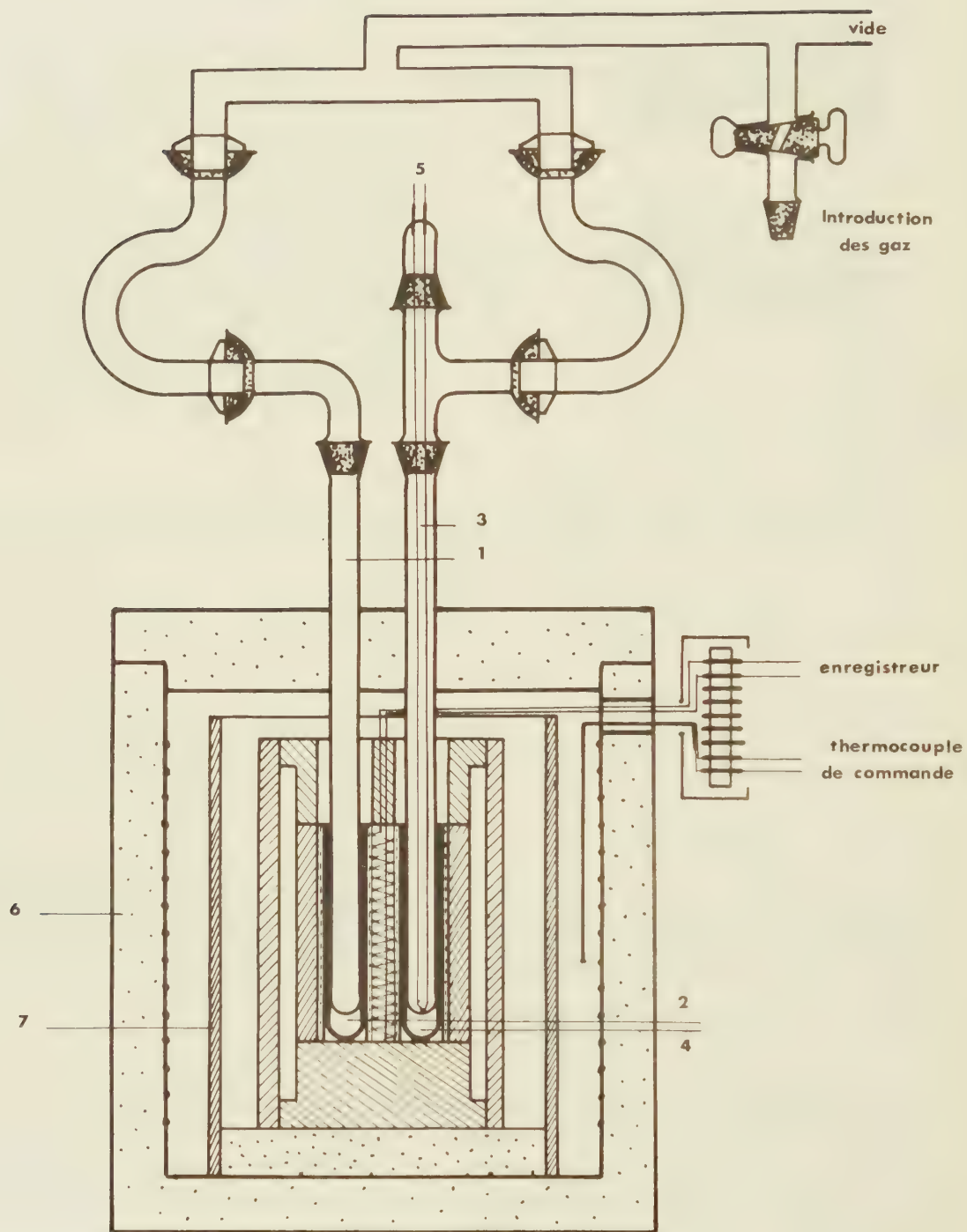


FIGURE - 4 : Montage du microcalorimètre pour les mesures de chaleurs d'adsorption.

proportionnelle à P, (voir étalonnage en déviation).

$$A = K. P.$$

K étant une constante dépendant à la fois du calorimètre et du galvanomètre.

Dans le cas général, la puissance dégagée au cours d'un phénomène thermique est une fonction du temps : P (t).

Si l'on admet que les échanges de chaleur dans le calorimètre se font par l'intermédiaire d'une succession de régimes permanents, à chaque instant, A (t) sera proportionnelle à P (t), et l'on aura pendant tout le phénomène :

$$A (t) = K. P (t) \quad (1)$$

L'enregistrement galvanométrique en fonction du temps de la force électromotrice e (t), c'est à dire la courbe représentative de la fonction A (t) fournit un thermogramme dont l'aire S est égale à :

$$S = a \int_{t_1}^{t_2} A (t) dt$$

a étant une constante proportionnelle à la vitesse de déroulement du système enregistreur. Compte tenu de (1) il vient :

$$S = a . K \int_{t_1}^{t_2} P (t) dt = s \int_{t_1}^{t_2} P (t) dt$$

$$s = a . K \quad \text{étant une constante.}$$

Donc :

$$\boxed{S = s . W}$$

W étant l'énergie mise en jeu dans le calorimètre au cours du phénomène étudié.

L'exactitude de cette formule est vérifiée par l'étalonnage en surface.

c) ETALONNAGE :

Il a pour but de déterminer les constantes de l'ensemble microcalorimètre-enregistreur, et en particulier la constante s, qui sera seule utilisée pratiquement.

L'étalonnage est effectué par effet JOULE dans une résistance placée au centre du tube laboratoire. L'évaluation de l'énergie fournie s'effectue par lecture de la tension aux bornes de la résistance et du courant la traversant. Le temps pendant lequel cette énergie est envoyée, est mesuré par un chronomètre.

La résistance, provenant des Etablissements TELEC, est constituée par un enroulement de fil de platine de 100 ohms, enrobé dans un petit cylindre de céramique, ce qui permet d'étalonner le calorimètre jusqu'aux hautes températures (800 à 900° C).

- Etalonnage en déviation : On dégage dans la cellule laboratoire une puissance électrique connue et constante. Lorsque le régime perma-

nent est établi, l'enregistrement montre une déviation constante.

La figure 5, donne un exemple d'un tel étalonnage pour 2 températures. On vérifie bien que pour une température donnée, l'élongation est rigoureusement proportionnelle à la puissance calorifique dissipée dans la cellule.

- Etalonnage en surface : on dégage toujours par effet JOULE dans la cellule laboratoire une puissance connue constante P pendant un temps t (2 minutes par exemple). L'énergie $W = P \cdot t$ envoyée donne lieu à un thermogramme dont on détermine l'aire S. La figure 6 donne, pour quelques températures, et pour une vitesse d'enregistrement donnée, un exemple de la correspondance entre W et l'aire S.

On remarque que l'on a bien $S = s \cdot W$, s étant une constante déterminée par la pente de la droite obtenue.

- Sensibilité : Dans les études qui suivent, seul l'étalonnage en surface a été utilisé. La sensibilité peut être définie par le rapport $s = \frac{S}{W}$ c'est à dire par la pente des courbes d'étalonnage. Elle est fonction de la température θ du bloc, par suite de la variation de la force électromotrice du thermocouple platine-platine rhodié, et des différentes caractéristiques thermiques des matériaux entrant dans la fabrication de l'ensemble.

La courbe $s = f(\theta)$, pour une vitesse d'enregistrement donnée, est représentée figure 7.

d) ADAPTATION POUR LES MESURES DE CHALEURS D'ADSORPTION. (figure 4).

Nous nous sommes inspirés de la méthode préconisée par GRAVELLE (51, 52).

Le produit est placé dans un tube de quartz 1, de 10 mm de diamètre, dont la partie inférieure est logée dans la cellule laboratoire 2.

Pour limiter au maximum les phénomènes de diffusion des gaz adsorbables au sein de l'échantillon, un cylindre en toile de platine, obturé à sa base, est placé dans le tube. Le produit est réparti dans l'espace annulaire, entre le tube et la toile de platine.

Pour assurer un bon contact thermique entre l'adsorbant et les éléments sensibles du calorimètre, le diamètre extérieur du tube de quartz correspond exactement au diamètre intérieur du tube de platine logé dans la cellule laboratoire.

Dans un tube identique 3, introduit dans la cellule témoin 4, est placé un thermocouple 5 qui mesure avec précision la température d'adsorption.

Les deux tubes sont reliés au moyen de rodages sphériques, à un dispositif de vide et d'introduction de gaz. Le montage symétrique utilisé a l'avantage de rendre identiques les effets thermiques de détente dans les deux cellules calorimétriques, lors de l'introduction d'un gaz.

L'ensemble est mis en relation avec une balance enregistreuse (figure 8) ; celle-ci a pour but de mesurer la masse adsorbée sur un autre échantillon du même produit,

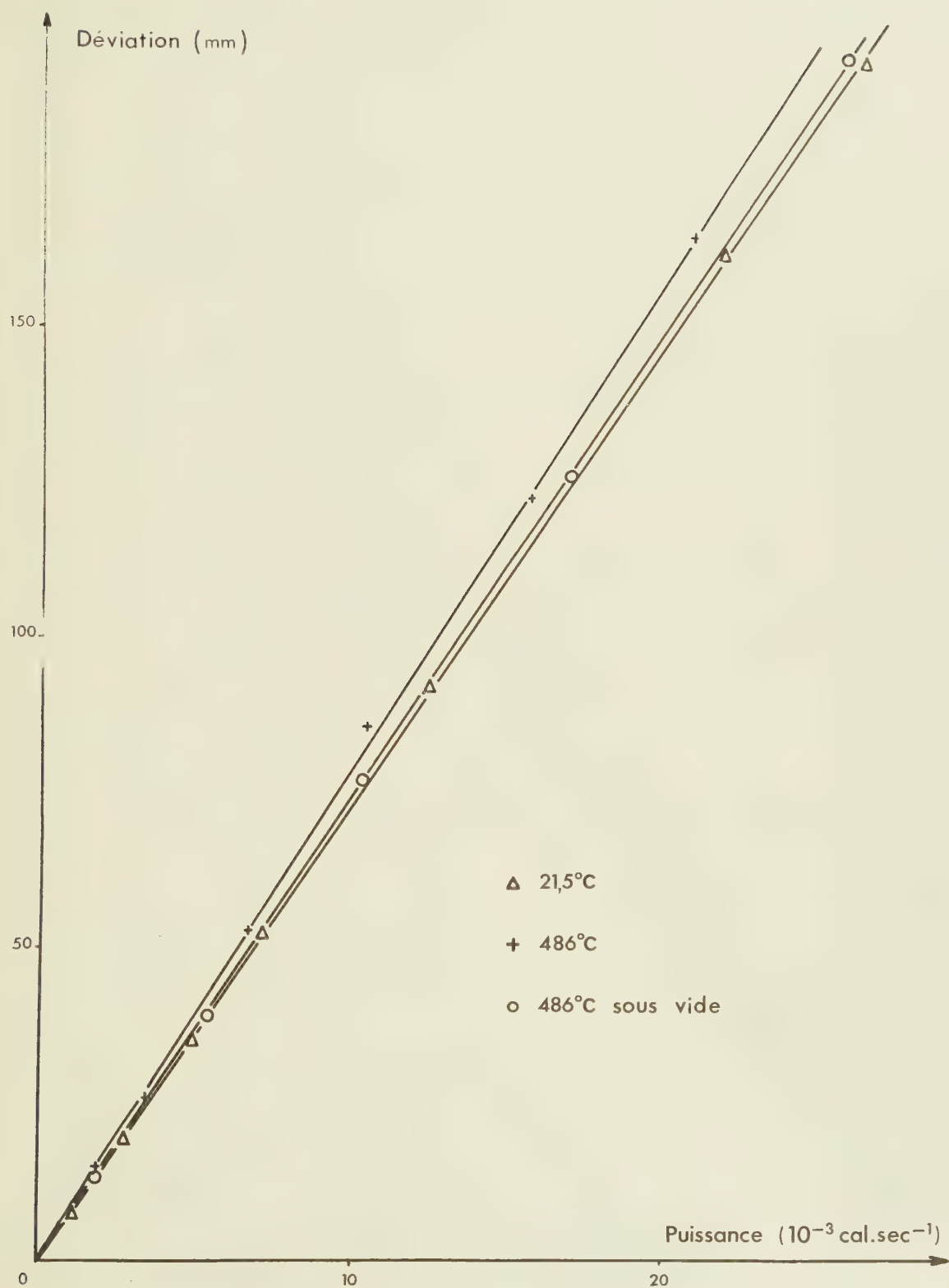


FIGURE - 5 : Microcalorimètre : Etalonnage en déviation.

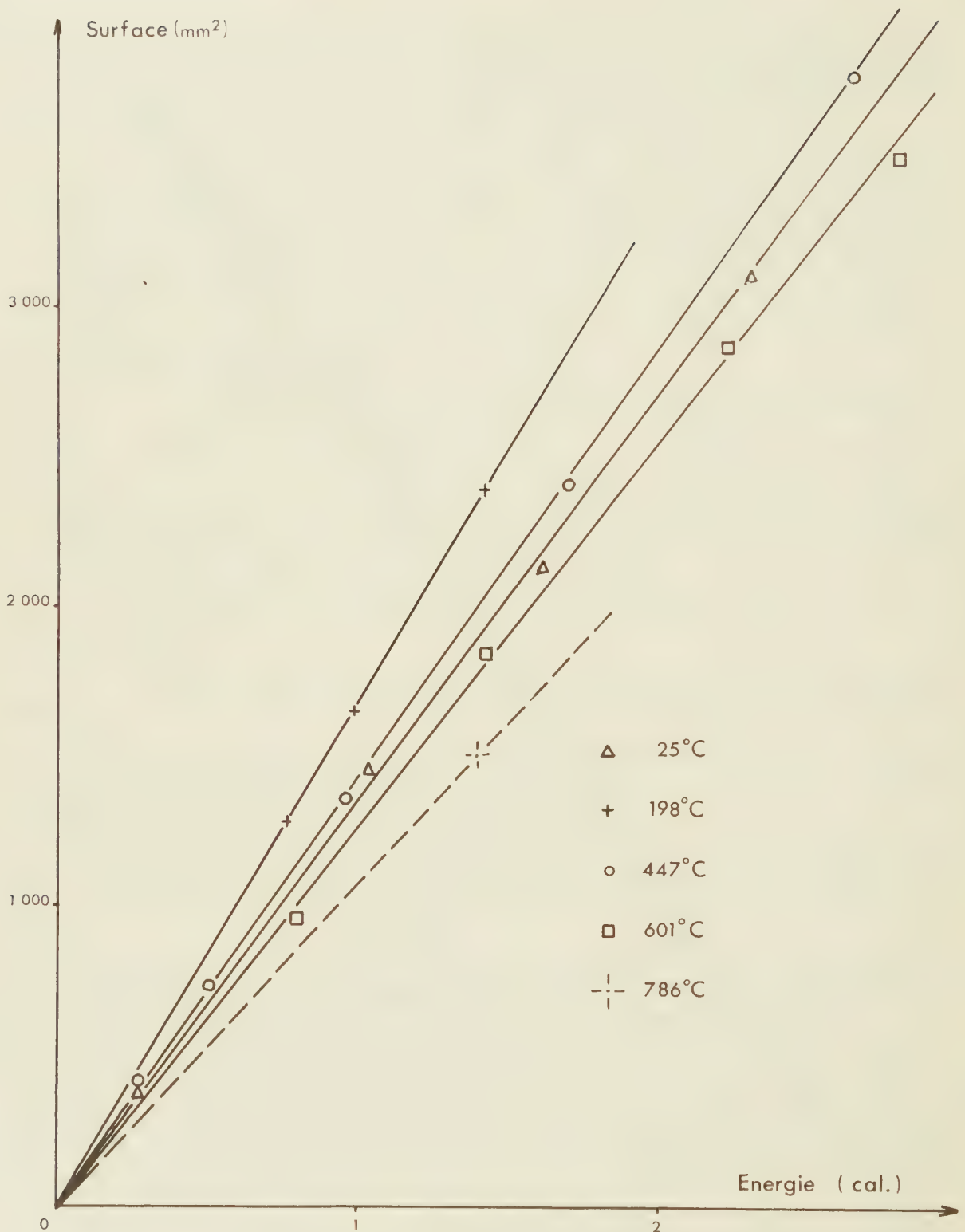


FIGURE - 6 : Microcalorimètre : Etalonnage en surface.

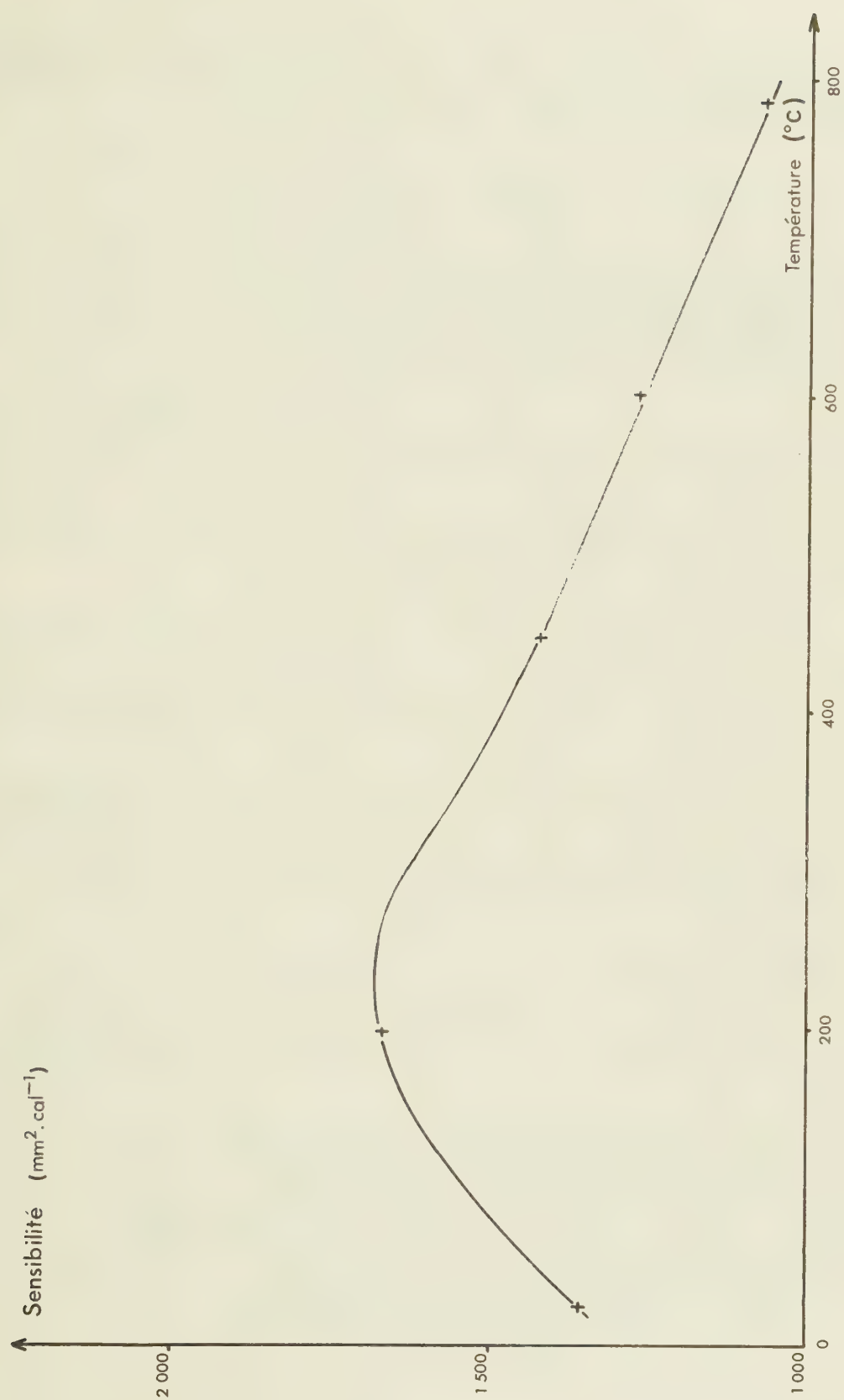


FIGURE - 7 : Microcalorimetre : Sensibilité en fonction de la température.

Enregistreur Graphispot type GRV\T, Sensibilité G, vitesse de déroulement du papier 12 mm/mm.

maintenu dans les mêmes conditions de température et de pression que celui situé au sein du calorimètre. Il est ainsi possible, au cours d'une même opération, d'étudier la thermicité de l'adsorption en fonction des quantités adsorbées.

e) AVANTAGES DU CALORIMETRE UTILISE :

Les variations de température du récipient calorimétrique au cours d'une adsorption différentielle, sont faibles. Le calorimètre peut donc être considéré comme pratiquement isotherme, bien que par principe il ne soit ni isotherme ni adiabatique. Cette constance de la température au cours des expériences est particulièrement souhaitable dans le cas des mesures de chaleurs différentielles d'adsorption car l'équilibre d'adsorption dépend de la température de l'adsorbant.

La localisation des soudures détectrices au voisinage de l'axe de symétrie du bloc calorimétrique, donc de l'enceinte chauffante, permet d'avoir une grande stabilité du zéro expérimental. La sensibilité est bonne : une puissance de l'ordre de $1,4 \cdot 10^{-3}$ cal. sec⁻¹ donnant une déviation de 10 mm sur l'enregistreur.

Enfin et surtout le fait de pouvoir être utilisé jusqu'à des températures voisines de 800° C, rend ce calorimètre particulièrement intéressant.

f) L'APPAREILLAGE ANNEXE :

1) Le régulateur de température :

Nous avons utilisé un régulateur de haute précision, à actions intégrale et différentielle, fabriqué par la société D.A.M. (type RT 63).

2) L'enregistreur le plus approprié est le "graphispot" des Etablissements SEFRAM, type GRVAT, utilisé sur la sensibilité galvanomètre. C'est celui donnant le maximum de déviation pour un effet calorifique donné, la faible résistance interne du cadre étant particulièrement adaptée à la faible résistance interne de la pile thermoélectrique qui constitue l'élément sensible du calorimètre.

3) La sécurité du four :

Une sécurité s'est avérée indispensable pour protéger le calorimètre en cas de montée intempestive de la température du four pouvant être causée par une destruction du thermocouple de commande ou par un mauvais fonctionnement du régulateur.

Elle est essentiellement constituée par un régulateur de température galvanométrique PHILIPS type PT 4 000, dont l'index de consigne est placé sur la température de sécurité à ne pas dépasser. Il est commandé par un thermocouple situé dans le four et le contact de son relai de sortie est branché en série dans le circuit d'alimentation de la bobine d'excitation du disjoncteur contacteur commandant l'alimentation du régulateur du four (figure 9).

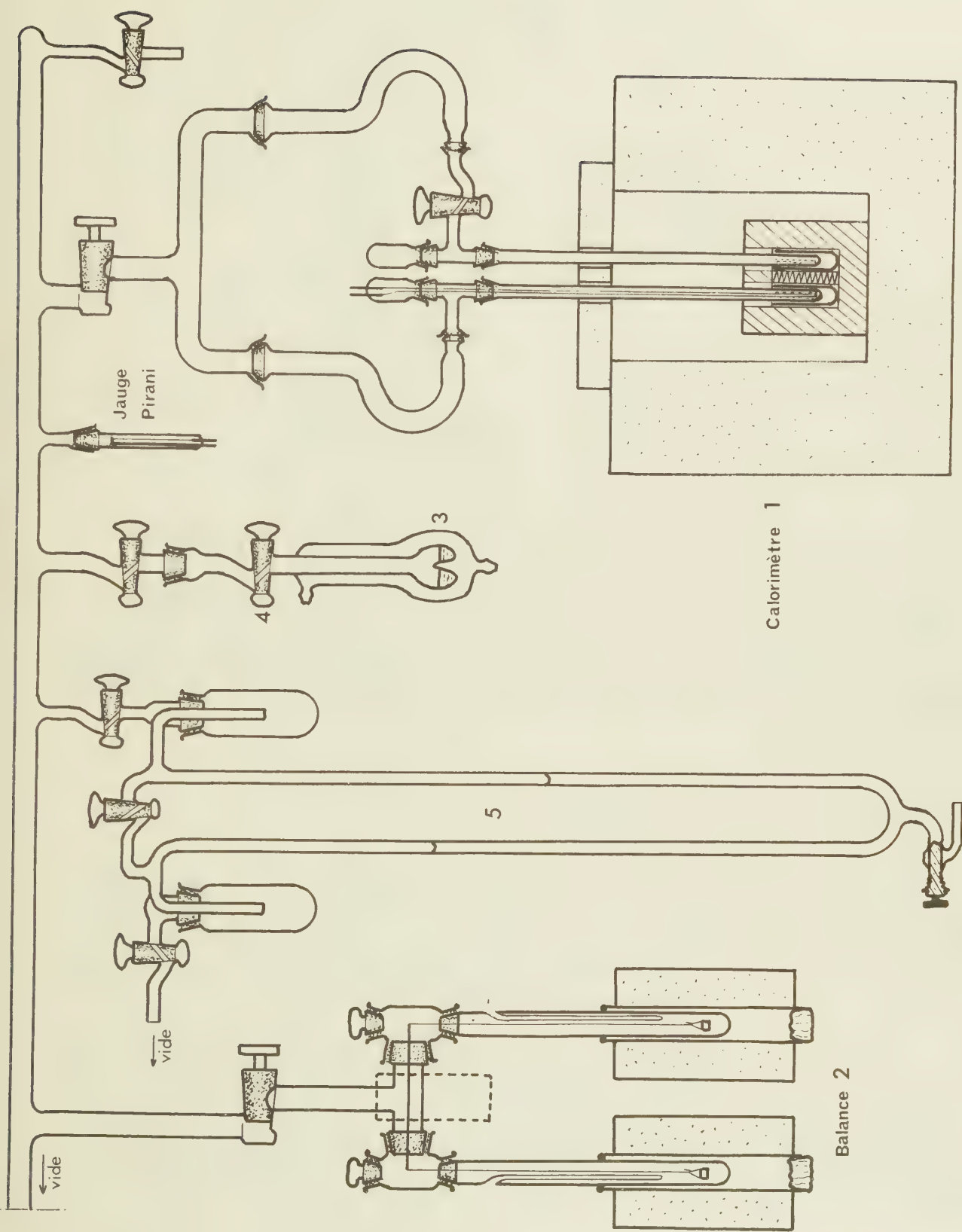


FIGURE - 8 : Schéma de l'appareillage.

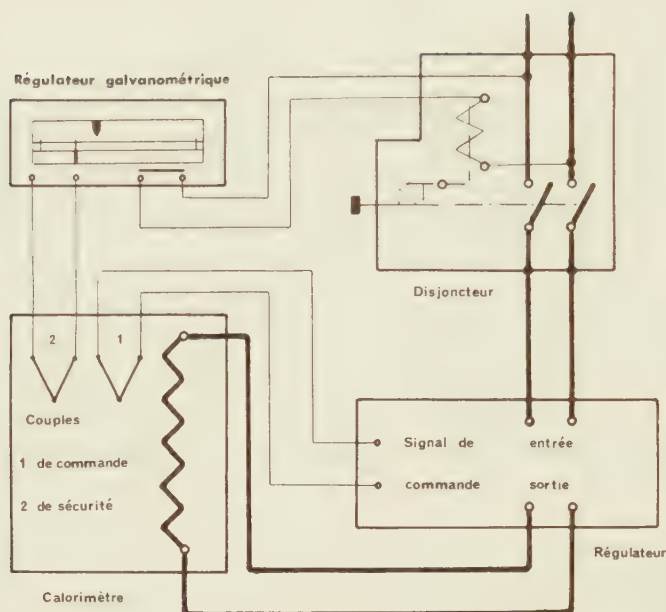


FIGURE - 9 : Schéma de principe de la sécurité d'alimentation du calorimètre.

4) Un système de pompage, constitué par une pompe à palettes suivie d'une pompe à diffusion de mercure, permet d'obtenir le vide poussé désiré, nécessaire au traitement thermique préalable, sous vide, de l'échantillon.

III - L'APPAREILLAGE GRAVIMETRIQUE

Les mesures de masses adsorbées ont été effectuées à l'aide d'une balance SARTORIUS type "Electrono n° 1", modèle Vacuum. Elle permet de travailler sous vide ou sous atmosphère contrôlée dans un large domaine de température. Elle fonctionne selon le principe de la compensation automatique, c'est à dire que le couple produit par la charge est compensé par un couple électrique antagoniste.

La figure 10 schématise la balance en position de pesée. Les tubes latéraux sont en quartz. La mesure de température est faite par un thermocouple situé à proximité de la nacelle. Deux fours à circulation d'eau permettent d'atteindre la température désirée. Ils coulissent le long de deux tiges métalliques et peuvent être remplacés par des vases DEWAR ou par un bain liquide, suivant les conditions opératoires.

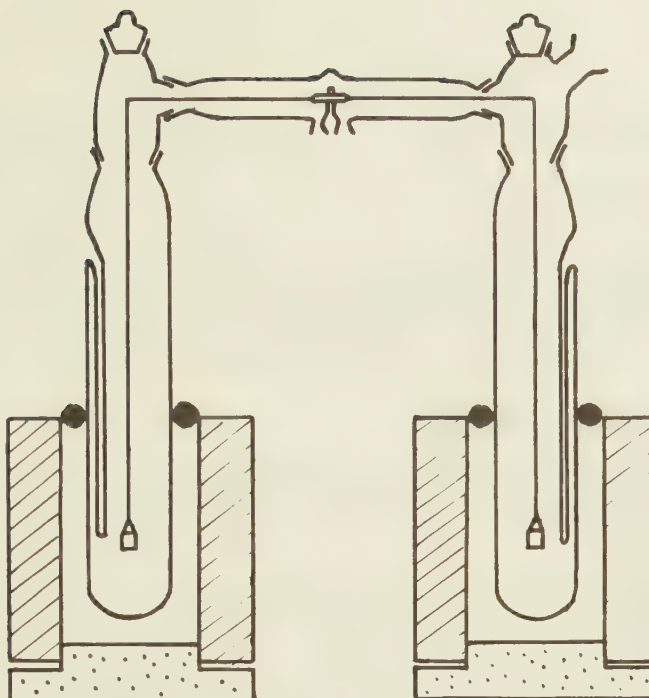


FIGURE - 10 : Schéma de la balance en position de pesée

Nous avons réalisé un montage permettant d'obtenir automatiquement l'égalité des températures des deux fours. Un régulateur à programme CORECI, type Pyrectron, assure la programmation et la régulation du four 1. Le four 2 est alimenté par l'intermédiaire d'un relai galvanométrique commandé par deux thermocouples en opposition, chacun étant situé dans un des fours (figure 11). La température du four 2 suit ainsi toujours de très près celle du four 1.

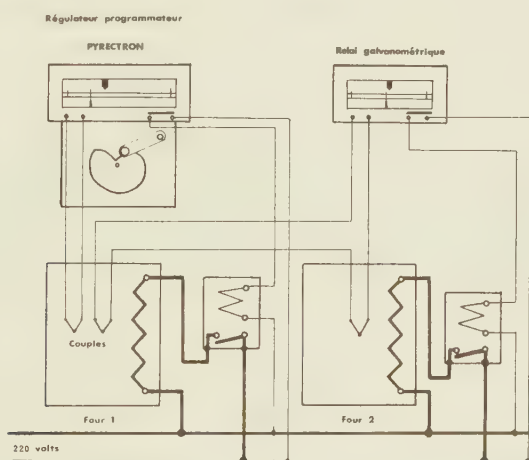


FIGURE - 11 : Schéma de principe de l'alimentation des fours de la balance SARTORIUS.

La variation de masse peut être suivie sur un enregistreur SEFRAM type "Graphispot".

IV - METHODE EXPERIMENTALE :

a) APPAREILLAGE :

L'ensemble de l'appareillage est représenté sur la figure 8. Il est possible d'établir simultanément dans la balance et dans le calorimètre une pression de 10^{-5} mm Hg, ou une tension de vapeur d'eau produite par le générateur 3 contenant un mélange eau-acide sulfurique maintenu à température constante.

b) MODE OPERATOIRE :

Des masses connues du produit étudié sont introduites d'une part dans la balance : M_B (100 à 300 mg), et d'autre part dans la cellule d'adsorption du calorimètre M_C (0,5 à 1 g).

Une pression de 10^{-5} mm Hg est établie dans l'ensemble de l'appareillage. Balance et calorimètre sont ensuite amenés à la température voulue et le traitement sous vide est poursuivi pendant 48 heures. Dans certains cas, on n'atteint pas un poids rigoureusement constant de l'échantillon placé dans la balance, mais on estime qu'au-delà de 48 heures, la perte de poids est suffisamment faible pour être négligeable.

Une première introduction de gaz peut alors être effectuée, à pression constante, en ouvrant le robinet 4, après avoir amené le générateur 3 à la température correspondant à la pression désirée de vapeur d'eau. Au cours de l'établissement de l'équilibre d'adsorption, un effet thermique se produit dans le calorimètre et il est enregistré, tandis que simultanément, la balance enregistre une reprise de masse.

c) DETERMINATION DE LA CHALEUR D'ADSORPTION :

Au cours d'une adsorption différentielle, la masse adsorbée dans le calorimètre est déterminée à partir de l'enregistrement gravimétrique dont un exemple est donné figure 12.

Cette courbe de reprise de masse en fonction du temps peut être décomposée en deux régions : l'une allant de A à C, correspond à une adsorption rapide (quelques minutes) ; l'autre, allant de C jusqu'au point d'équilibre B, correspond à une adsorption plus lente. De A à C l'adsorption donne lieu à un dégagement thermique enregistrable en microcalorimétrie. Mais de C à B, la puissance thermique mise en jeu est trop faible pour être décelée.

Ainsi, bien que la reprise totale de masse soit m_B , celle correspondant au pic exothermique n'est que m_C .

Le point C est déterminé sur la courbe en notant l'instant où, sur l'enregistrement galvanométrique du choc thermique, le spot est revenu sur la ligne de base.

Dans le calorimètre, la masse adsorbée ayant donné lieu au dégagement de chaleur mesuré est alors égale à m_C multipliée par le rapport des masses de

produit introduites dans le calorimètre et dans la balance :

$$m = m_C \cdot \frac{M_C}{M_B}$$

D'autre part si S est l'aire du pic exothermique, s la sensibilité du calorimètre à la température de l'expérience, la chaleur mise en jeu dans l'adsorption est :

$$q = \frac{S}{s}$$

La chaleur q dégagée ainsi au cours de l'adsorption d'une faible quantité de gaz est ensuite ramenée à la chaleur qu'aurait produite dans les mêmes conditions, l'adsorption d'une mole de gaz.

$$Q = \frac{q}{m} \cdot M$$

M étant la masse molaire du gaz adsorbé. Le résultat sera exprimé en kilocalories par mole (kcal. mole^{-1}).

d) PRECISION DES MESURES

L'expression $Q = \frac{q}{m} \cdot M$ montre que l'erreur relative commise sur Q est la somme des erreurs relatives commises sur q et m .

L'erreur sur la quantité de chaleur q dégagée dans le calorimètre au cours d'une adsorption différentielle, provient d'une part de l'imprécision avec laquelle la sensibilité s est déterminée, d'autre part de l'erreur commise sur l'estimation de l'aire S de la courbe chaleur-temps.

On estime à 5 % environ l'erreur commise sur q .

L'erreur sur la masse m , adsorbée dans le calorimètre, est liée à la détermination du point C sur l'enregistrement de la reprise de masse en fonction du temps.

Les phénomènes de diffusion des gaz au sein des échantillons ne permettent pas d'avoir la même vitesse d'adsorption dans la balance et dans le calorimètre. Il s'en suit qu'il est difficile pratiquement de déterminer la position de C avec précision, d'où une erreur relative sur m comprise entre 2 et 5 % suivant le cas.

En conclusion, la chaleur d'adsorption Q sera connue avec une erreur relative de 7 à 10 %.

e) PRESENTATION DES COURBES :

La chaleur obtenue au cours d'une adsorption différentielle faisant passer le taux de recouvrement de la valeur θ_{n-1} à la valeur θ_n , n'est qu'une valeur moyenne pour l'intervalle $\theta_n - \theta_{n-1}$ considéré. Pour cette raison, les courbes représentant la variation de la chaleur en fonction des quantités adsorbées sont constituées par

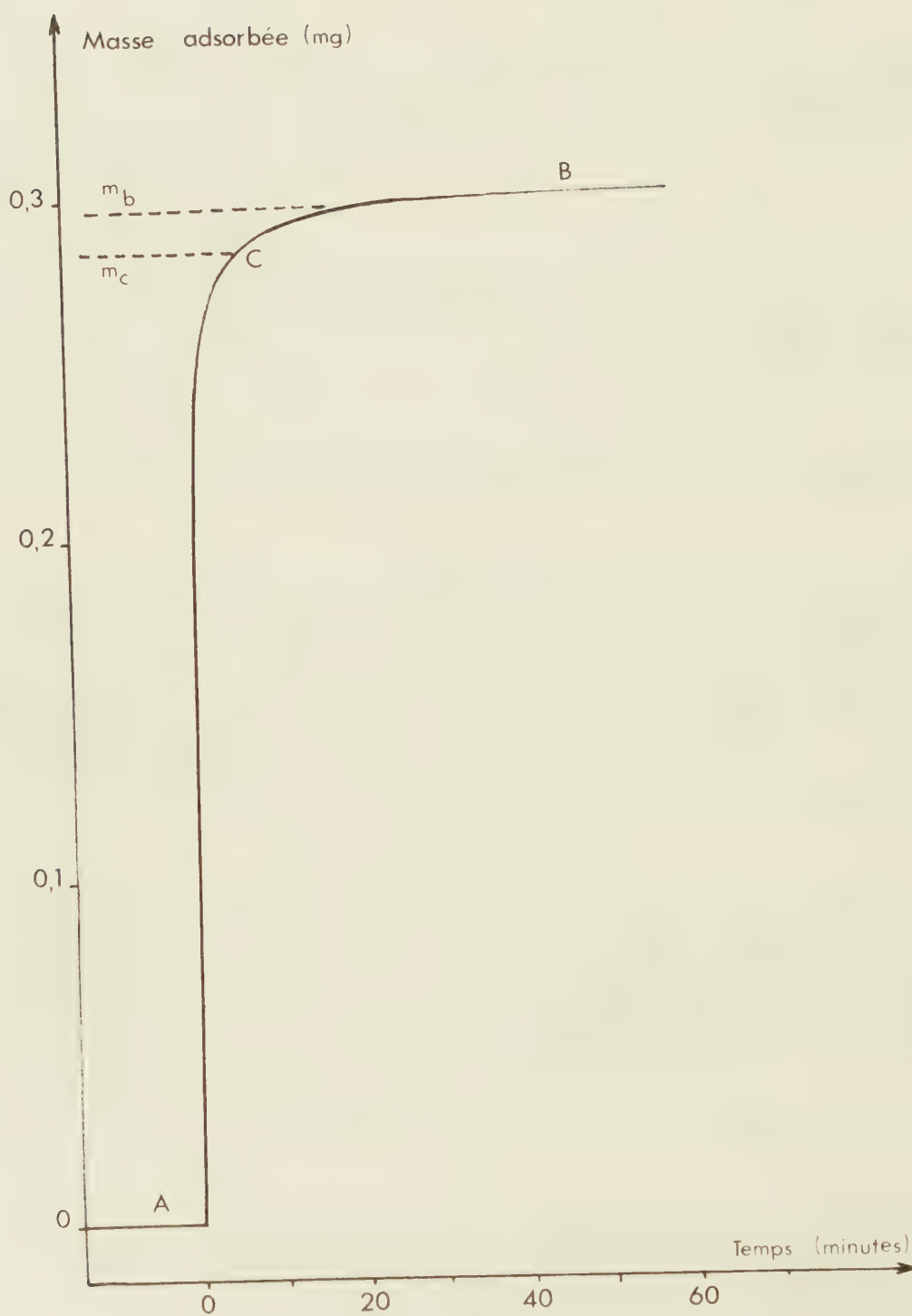


FIGURE - 12 : Adsorption d'eau à 300° C : Allure d'une reprise de masse à pression constante.

une suite de paliers. La largeur de chacun indique la masse relative de gaz, fixée pendant l'expérience, exprimée en pour cent : $100 \frac{\Delta m}{m}$ (Δm : quantité adsorbée, m : masse de l'adsorbant). La hauteur représente la chaleur moyenne obtenue pour l'adsorption de cette fraction, ramenée à une mole.

CHAPITRE III

ADSORPTION D'EAU SUR ALUMINE

I - INTRODUCTION

Les oxydes d'aluminium et les oxydes de silicium à grande surface retiennent superficiellement une quantité importante d'eau. On distingue :

- l'eau d'adsorption physique,
- l'eau superficielle de constitution.

S'il y a peu d'ambiguïté sur la nature de l'eau adsorbée physiquement, l'état de l'eau de constitution reste encore bien mal connu. Pourtant les recherches de ces dernières années ont montré le rôle important qui doit être attribué à cette eau dans le comportement physico-chimique de ces solides et en particulier dans leur activité catalytique.

Pour caractériser l'état de l'eau superficielle, de nombreuses techniques ont été mises en oeuvre : thermogravimétrie, spectrographie infra-rouge ^(65 - 67), résonance magnétique nucléaire ⁽⁸⁷⁾, diffusion des neutrons lents ⁽⁶⁸⁾, hydrolyse du diborane ⁽⁸⁹⁾. L'ensemble des résultats obtenus pour les alumines est cependant assez décevant. Si certains auteurs admettent que presque toute l'eau de constitution superficielle se trouve sous forme de groupes hydroxyles OH ^(65 - 67), d'autres ont été amenés à supposer qu'elle pouvait aussi se trouver sous forme moléculaire ^(68, 69).

La microcalorimétrie peut apporter une contribution nouvelle dans l'élaboration d'hypothèses satisfaisantes. Elle permet en effet de déterminer directement les chaleurs différentielles d'adsorption, grandeurs d'un grand intérêt puisqu'elles traduisent l'énergie des liaisons gaz-solide, et souvent leur nature.

II - MATIERE PREMIERE

Nous avons étudié, dans un large domaine de température, l'adsorption de l'eau sur une alumine de transition de structure δ , provenant de la Société DEGUSSA.

Elle est préparée par hydrolyse du chlorure d'aluminium dans la flamme d'un chalumeau ^(70, 71). Elle se présente sous forme de particules sphériques non poreuses, ayant toutes sensiblement le même diamètre (quelques centaines d'angströms). La surface spécifique, mesurée par la méthode B.E.T. (adsorption d'azote à la température de l'azote liquide) est de $93 \text{ m}^2/\text{g}$.

La perte au feu totale donne une teneur en eau de 5,6 %. La perte au feu après traitement sous vide à 20°C pendant 48 heures donne par contre une teneur en eau de l'ordre de 2,9 % environ.

Cette alumine se présente sous forme de poudre très floconneuse, utilisée dans tous nos essais après avoir subi un léger compactage.

III - CHALEURS D'ADSORPTION A $20,5^\circ \text{C}$.

a) RESULTATS EXPERIMENTAUX (figure 13).

Les adsorptions différentielles sont effectuées à $20,5^\circ \text{C}$ après désorption sous vide pendant 48 heures à la même température.

La chaleur d'adsorption est initialement de $15 \text{ kcal. mole}^{-1}$; elle décroît ensuite jusqu'à $12 \text{ kcal. mole}^{-1}$, reste sensiblement constante puis décroît à nouveau à partir d'une pression relative p/p_0 voisine de 0,5.

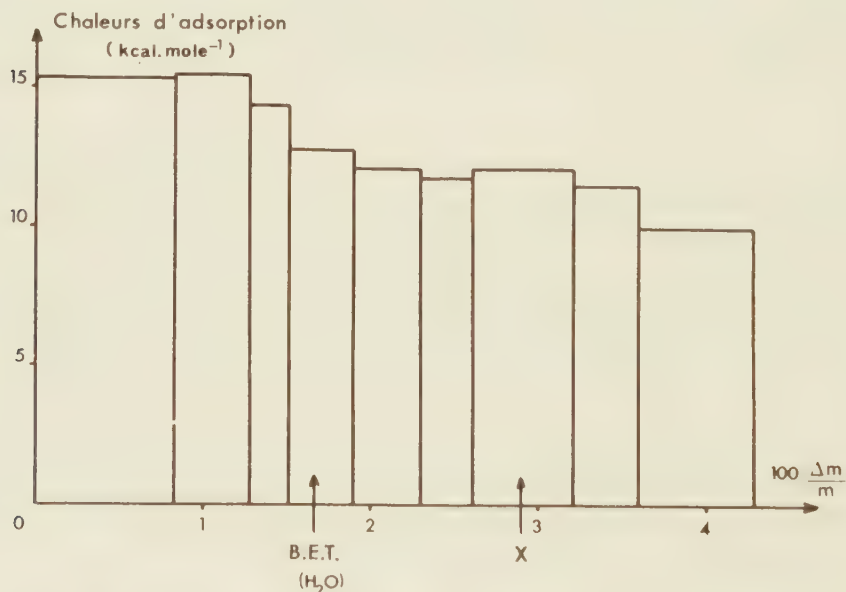


FIGURE - 13 : Chaleurs différentielles d'adsorption d'eau sur alumine

$\underline{m}$: masse adsorbée, $\underline{\Delta m}$: masse de l'adsorbant, $\underline{X}$: complétion de la couche unimoléculaire.

b) DISCUSSION

L'ordre de grandeur des chaleurs d'adsorption ainsi déterminées caractérise une adsorption physique, la chaleur de vaporisation de l'eau étant $q_L = 10,52 \text{ kcal. mole}^{-1}$, à 20° C .

Interprétation de la décroissance des chaleurs d'adsorption par la théorie B.E.T. de l'adsorption physique multimoléculaire.

L'application de la théorie B.E.T. ⁽²⁰⁾, à l'isotherme d'adsorption d'eau de la figure 14, montre que la complétion de la couche unimoléculaire correspond à une prise relative de masse de 1,8 % ($\frac{p}{p_0} = 0,15$). C'est précisément aux alentours de cette valeur que la chaleur d'adsorption décroît de 15 à 12 kcal. mole⁻¹, comme le montre la figure 13.

On peut donc admettre comme première hypothèse que la chaleur d'adsorption q dans la première couche est égale à 15 kcal. mole⁻¹, et que 12 kcal. mole⁻¹ correspond à la chaleur d'adsorption q dans la deuxième couche. La chaleur d'adsorption devient voisine de q_L au delà de la deuxième couche.

La validité de la méthode B.E.T. pour déterminer la quantité adsorbée en couche unimoléculaire est cependant mise en doute lorsqu'on constate qu'elle conduit à un encombrement de $15 \text{ \AA}^2$ pour la molécule d'eau adsorbée, alors que l'encombrement théorique n'est que de $10,6 \text{ \AA}^2$. Cette anomalie a d'ailleurs été observée par plusieurs auteurs ^(72 - 74).

Il semble donc hasardeux d'établir des conclusions précises à partir d'une théorie reposant sur certaines hypothèses peu adaptées au cas de l'eau (absence d'interaction latérale entre molécules adsorbées), et il est intéressant de rechercher d'autres interprétations s'appliquant mieux aux résultats expérimentaux.

Autres interprétations de la décroissance des chaleurs d'adsorption.

En supposant que l'encombrement moléculaire de l'eau adsorbée est voisin de l'encombrement théorique, $10,6 \text{ \AA}^2$, il est facile de montrer que la quantité d'eau nécessaire pour recouvrir le solide ayant une surface spécifique de $93 \text{ m}^2/\text{g}$, d'une couche unimoléculaire, correspond à un gain de masse relatif de 2,7 % ($100 \frac{\Delta m}{m} = 2,7$).

Or au voisinage de cette valeur (obtenue pour $\frac{p}{p_0}$ voisin de 0,45), la chaleur d'adsorption passe de 12 à 10 kcal. mole⁻¹, l'isotherme présente un point d'inflexion et commence à croître rapidement. Nous pensons donc pouvoir situer en ce point la complétion de la première couche.

Deux raisonnements différents permettent alors d'interpréter la décroissance des chaleurs d'adsorption, mise en évidence au cours de l'établissement de la couche unimoléculaire.



FIGURE - 14 : Isotherme d'adsorption d'eau sur alumine à 20,5° C.
 X : Complétion de la couche unimoléculaire.

1ère interprétation

L'établissement de la couche unimoléculaire met en cause deux types d'adsorption physique :

- Un premier type à forte chaleur d'adsorption : $15 \text{ kcal. mole}^{-1}$, qui, s'il était seul en cause, donnerait une isotherme du type II de la classification de BRUNAUER ⁽¹²⁾ (A - figure 15). Les molécules d'eau adsorbées correspondantes seraient rigidement liées à l'adsorbant.

- Un deuxième type à faible chaleur d'adsorption : $12 \text{ kcal. mole}^{-1}$, voisine de la chaleur de liquéfaction, auquel correspondrait une isotherme du type III (B - figure 15). Les molécules adsorbées mises en jeu dans ce type d'adsorption seraient faiblement liées au support et possèderaient une certaine mobilité. L'isotherme expérimentale de la figure 14 serait alors la résultante de ces deux isothermes théoriques comme le montre la figure 15.

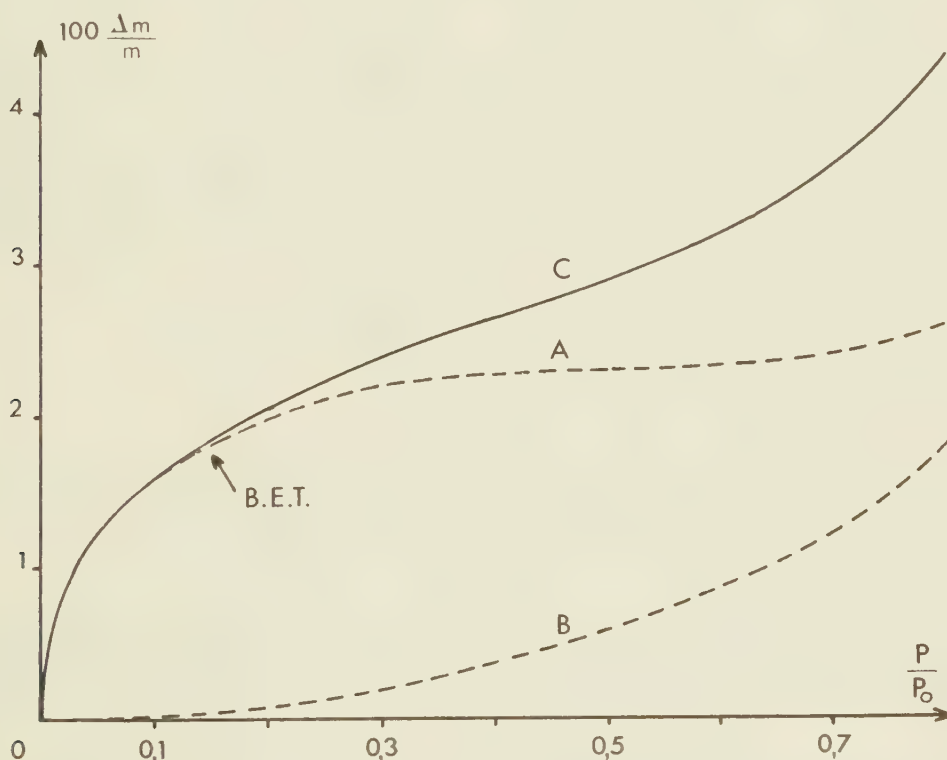


FIGURE - 15 : Isothermes d'adsorption d'eau sur alumine

C : expérimentale

A : théorique

B : théorique

2ème interprétation

Elle est basée sur l'existence de forces d'interaction entre molécules adsorbées.

Pour les faibles taux de recouvrement ($\theta < 0,45$ environ) une adsorption localisée a lieu, avec une forte chaleur d'adsorption. Les molécules adsorbées, rigidement liées au solide, ne subissent aucune interaction latérale, étant statistiquement trop éloignées les unes des autres. Lorsque le taux de recouvrement augmente, une interaction entre molécules adsorbées se produit. L'abaissement de la chaleur d'adsorption montre que cette interaction affaiblit la liaison adsorbant-adsorbat. Nous montrerons par la suite que la phase adsorbée devient mobile, se rapprochant ainsi de l'état "liquide".

Un tel mécanisme d'adsorption avait déjà été proposé par HALSEY ⁽²²⁾. Nous pensons qu'il est particulièrement adapté au cas de l'eau dont les molécules s'associent facilement par liaison hydrogène.

Remarque :

Cette variation de la chaleur d'adsorption au cours de l'établissement de la couche unimoléculaire, permet d'expliquer la valeur erronée de la surface spécifique du solide calculée par la méthode B.E.T. La théorie B.E.T. repose en effet sur l'existence d'une seule décroissance de l'énergie d'adsorption au cours du recouvrement de la surface. Si cette décroissance correspond à la complétion de la première couche, la transformée linéaire de l'isotherme expérimentale permet de déterminer la surface spécifique du solide. Par contre si une variation de la chaleur d'adsorption se produit avant la fin de l'établissement de la première couche, comme c'est le cas pour le système eau-alumine, la méthode B.E.T. ne donne accès qu'à la portion de surface recouverte au moment où se produit la variation.

IV - ADSORPTION APRES TRAITEMENT THERMIQUE SOUS VIDE :

a) CONDITIONS OPERATOIRES

Nous avons déterminé pour différentes températures les chaleurs d'adsorption d'eau sur alumine et étudié leurs variations en fonction du taux de recouvrement. Simultanément, nous avons construit les isothermes (figure 16).

Avant d'effectuer les adsorptions successives correspondant à une température donnée, l'alumine a été maintenue pendant 48 heures, à la température choisie pour l'adsorption, sous une pression de 10^{-5} mm Hg.

Toutes les adsorptions sont rapides et l'allure des courbes de gain de masse correspondantes est représentée figure 12.

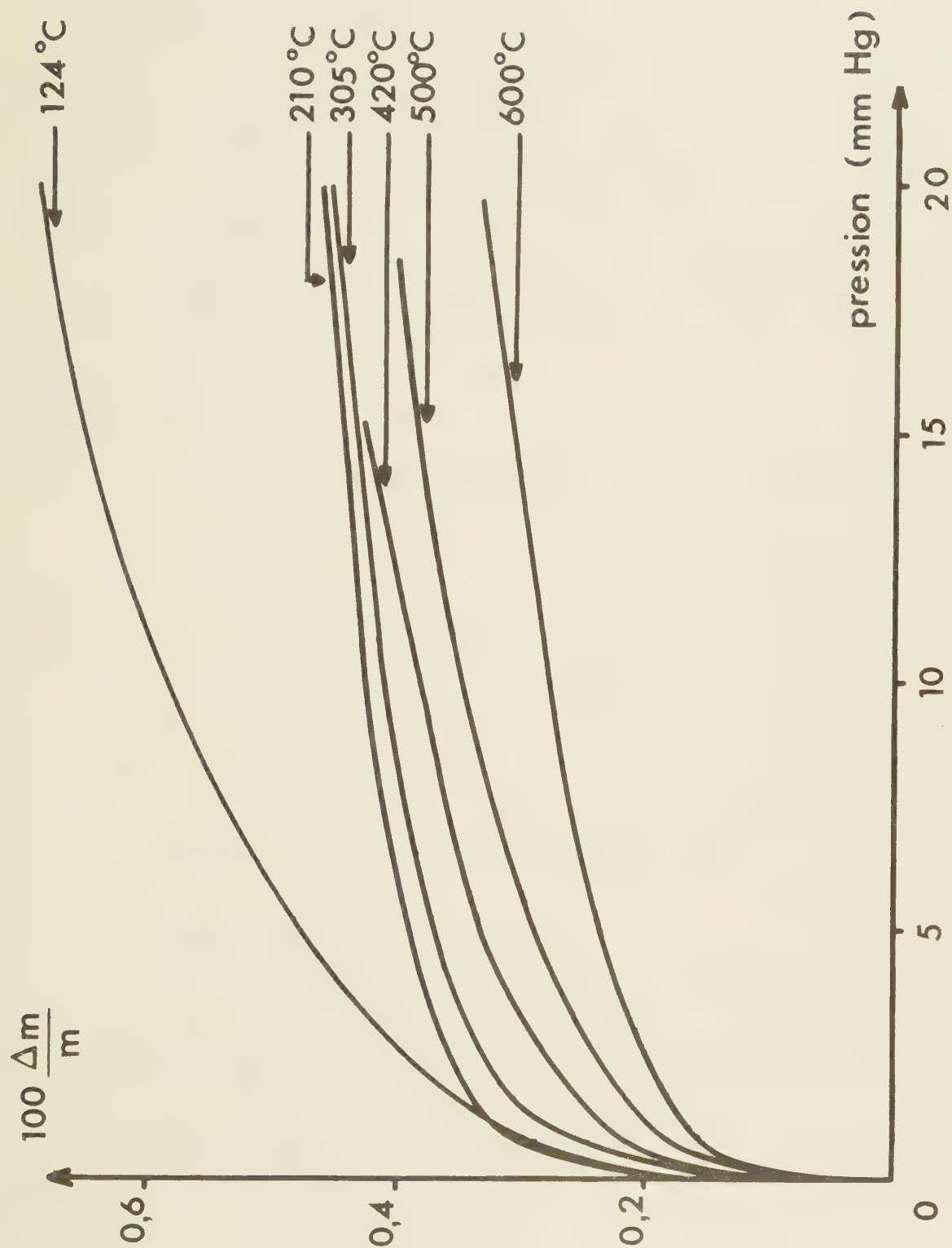


FIGURE - 16 : Isothermes d'adsorption d'eau sur alumine à différentes températures.

b) ADSORPTION A 124° C (figure 17)

La chaleur initiale d'adsorption est de 20 kcal. mole⁻¹, elle caractérise une chimisorption. On peut donc conclure que le traitement thermique à 124° C libère un certain nombre de sites de chimisorption. La décroissance des chaleurs d'adsorption lorsque la pression de la vapeur d'eau augmente montre qu'une adsorption physique vient se superposer à l'adsorption chimique. Cette hypothèse est d'ailleurs justifiée par la forme de l'isotherme, différente de celle correspondant à une adsorption chimique simple (figure 16).

Un tel cas de formation simultanée de deux couches adsorbées de types différents a déjà été observé, en particulier par RIDEAL et TRAPNELL au cours de l'adsorption de CO sur film de tungstène à basse température ⁽⁶⁰⁾.

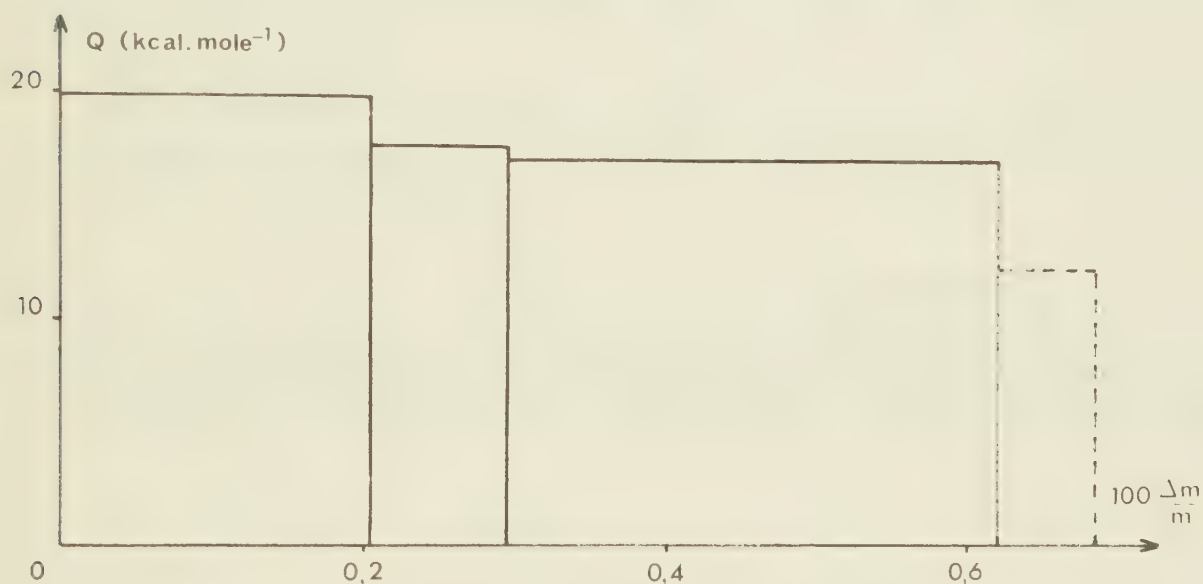


FIGURE - 17 : Chaleurs d'adsorption d'eau sur alumine à 124° C.

c) ADSORPTION A 305° C (figure 19).

Les résultats relatifs à cette température sont bien différents des précédents.

La première introduction de gaz donne une forte chaleur d'adsorption : 41 kcal. mole⁻¹. Il s'agit sans doute ici d'un autre type d'adsorption chimique, beaucoup plus exothermique que le précédent.

On voit ainsi que le traitement thermique sous vide à 305° C a permis la libération (ou la création) de nouveaux sites, qui n'existaient pas sur l'alumine traitée seulement à 124° C. L'eau s'adsorberait sur ces sites avec une chaleur d'adsorption de 41 kcal. mole⁻¹.

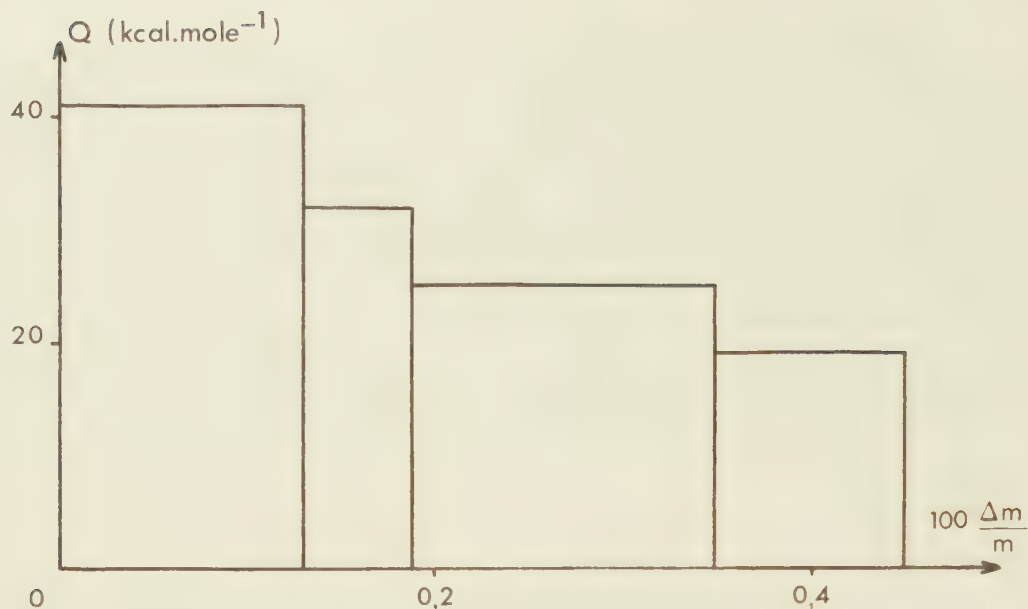


FIGURE - 19 : Chaleurs d'adsorption d'eau sur alumine à 305° C.

d) ADSORPTION A 210° C. (figure 18).

Les résultats obtenus confirment les hypothèses précédentes. La chaleur correspondant à la première introduction de gaz, 24 kcal. mole⁻¹ est nettement supérieure à celle correspondant aux sites à faible énergie d'adsorption (20 kcal. mole⁻¹).

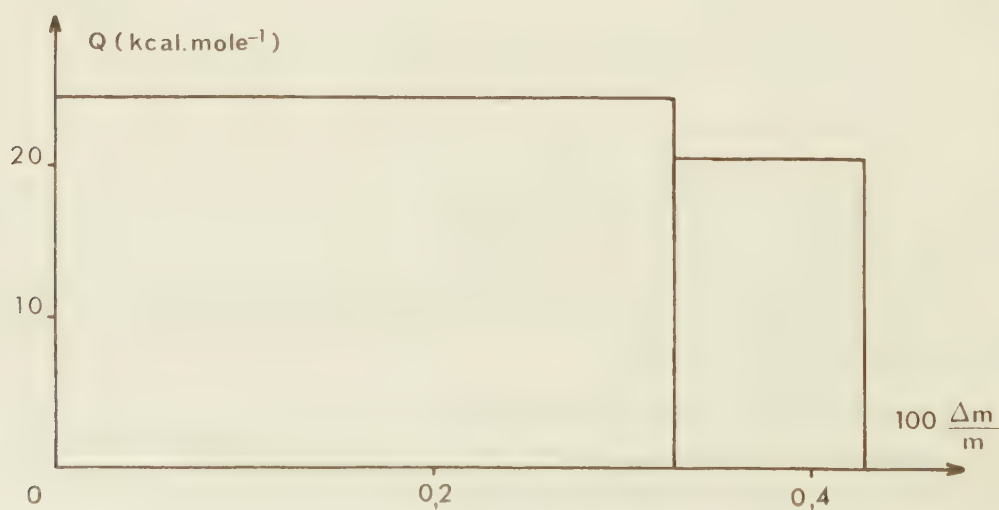


FIGURE - 18 : Chaleurs d'adsorption d'eau sur alumine à 210° C.

Elle montre que le traitement sous vide à 210° C libère déjà quelques sites ayant une forte énergie d'adsorption (40 kcal. mole⁻¹). C'est l'occupation de ces sites au cours de la première adsorption différentielle qui a provoqué l'augmentation de la chaleur d'adsorption, par rapport à ce qu'elle eut été si l'adsorption s'était produite uniquement sur les sites à faible énergie.

Par contre la chaleur trouvée pour la deuxième adsorption différentielle (20 kcal. mole⁻¹), montre que seuls, des sites à faible énergie ont été recouverts et que dans le domaine de pression utilisé, il n'y a pratiquement plus d'adsorption physique.

e) ADSORPTION A 420° C, 500° C, 600° C (figures 20, 21, 22).

Dans ce domaine de température, pour mesurer avec précision les quantités adsorbées, il faut que la première introduction de gaz se fasse à une pression suffisante pour que soient négligeables les poussées moléculaires, toujours importantes aux basses pressions.

De ce fait, à 420° C et à 500° C, dès la première introduction, le recouvrement des deux types de sites s'effectue simultanément comme le montre la chaleur d'adsorption trouvée : 36 kcal. mole⁻¹.

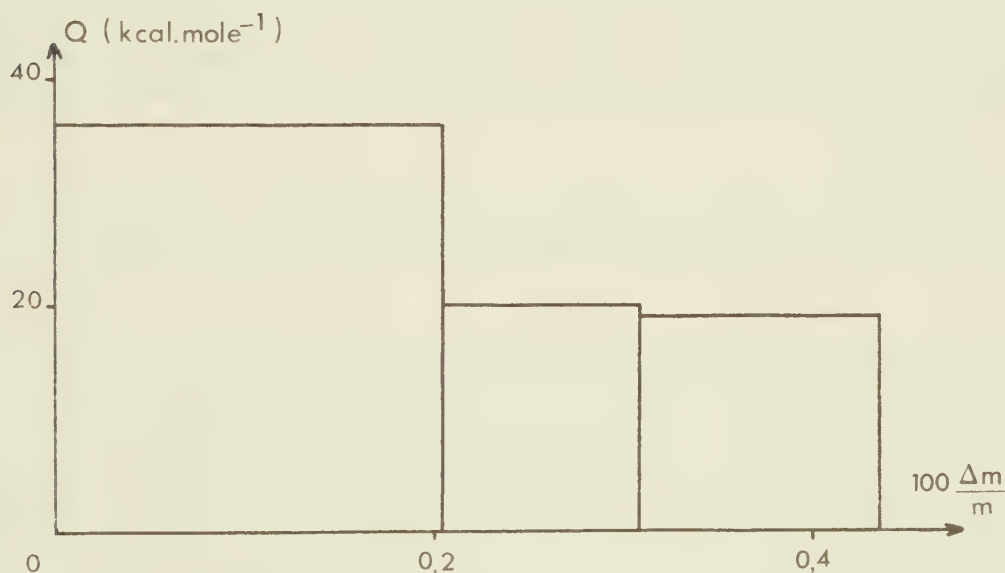


FIGURE - 20 : Chaleurs d'adsorption d'eau sur alumine à 420° C.

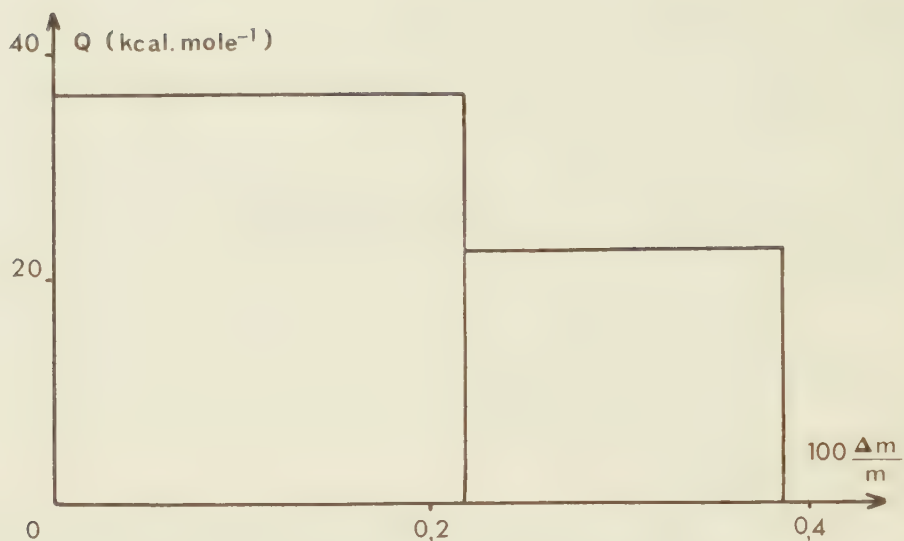


FIGURE - 21 : Chaleurs d'adsorption d'eau sur alumine à 500° C.

Mais à 600° C, la température est assez élevée pour que l'adsorption initiale ne concerne pratiquement que les sites à forte énergie. Ce n'est qu'au cours de la deuxième introduction que le recouvrement des sites à faible énergie devient notable par rapport à celui des sites à forte énergie, comme le montre l'abaissement de la chaleur d'adsorption.

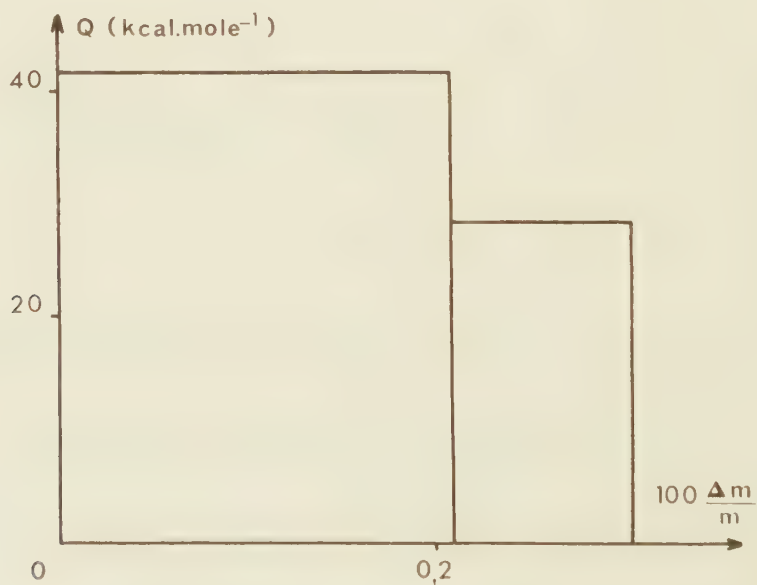


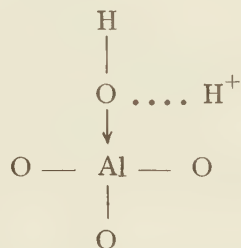
FIGURE - 22 : Chaleurs d'adsorption d'eau sur alumine à 600° C.

f) DISCUSSION :1/ Sur les deux types d'adsorption :

Nous avons ainsi mis en évidence deux types de sites d'adsorption à la surface de l'alumine.

a - Sites à forte énergie de réaction :

On peut supposer, comme TAMELE ⁽⁷⁸⁾ l'a fait pour interpréter certaines propriétés des gels mixtes silice-alumine, que l'atome d'aluminium, lié par covalence à 3 atomes d'oxygène, a tendance à compléter sa couche 3 p en s'unissant au groupe hydroxyle d'une molécule d'eau par liaison de coordinance ; le proton résiduel serait maintenu au voisinage par attraction électrostatique. Le complexe est alors représenté de la façon suivante :



Cette hypothèse permet d'interpréter les réactions d'échanges anioniques et cationiques s'effectuant entre la surface d'une alumine et une solution aqueuse d'électrolyte. ^(79 - 81) .

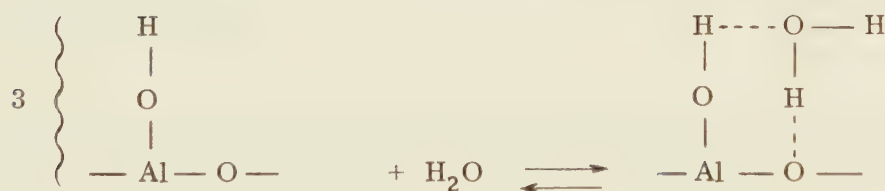
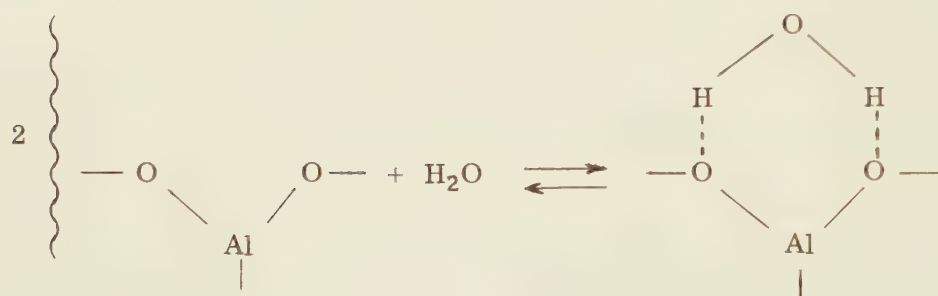
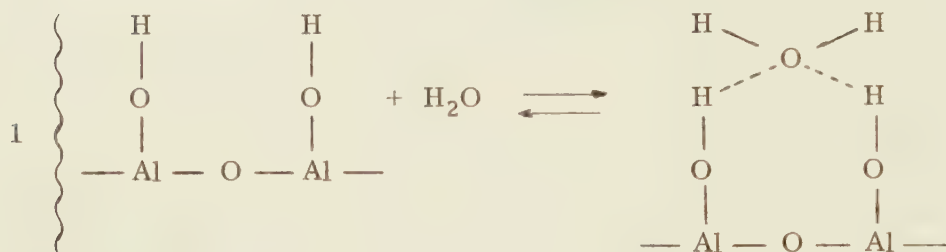
D'autres mécanismes peuvent être proposés dans lesquels l'eau se fixerait uniquement sous forme de groupes hydroxyles liés aux ions aluminium.

La microcalorimétrie, tout en étant incapable de préciser le mécanisme de la réaction, permet cependant de conclure que la fixation d'eau sous forme de groupes OH s'effectue avec une chaleur de réaction de l'ordre de 40 kcal. mole⁻¹ environ.

b - Sites à faible énergie d'adsorption :

Dans les conditions où l'eau se fixe sur l'alumine avec une énergie de 20 kcal. mole⁻¹, la surface est recouverte de groupes hydroxyles. Les seules sites d'adsorption ne peuvent être que les groupes OH ou les ions oxygène, et les seules liaisons possibles entre l'eau et ces sites semblent être les liaisons hydrogène. Vue alors l'importance de la chaleur de réaction, chaque molécule d'eau devra être liée par deux très fortes liaisons hydrogène.

Différents mécanismes peuvent être envisagés, comme par exemple :



2/ Sur le recouvrement de surface après traitement thermique

La mesure isotherme des chaleurs de réaction d'interface permet non seulement de déterminer le type de réaction mis en jeu mais aussi de préciser l'état d'hydratation de la surface après un traitement thermique donné.

Ainsi, après avoir été chauffée à 124° C sous 10⁻⁵ mm. Hg, l'alumine est capable de chimisorber de l'eau. Le traitement thermique avait donc enlevé de la surface toute l'eau d'adsorption physique et libéré un nombre important de sites de chimisorption.

De même, des sites libres sur lesquels l'eau pourra se fixer ultérieurement sous forme d'hydroxyles, apparaissent après chauffage à 200° C environ, sous vide, comme le prouve la chaleur initiale de réaction de 24 kcal. mole⁻¹, nettement supé-

rieure à celle de la chimisorption à 124° C (20 kcal. mole⁻¹).

Lorsque ces sites, à forte énergie de fixation, commencent à se libérer, l'alumine n'est pratiquement plus recouverte que par des groupes hydroxyles, l'eau chimisorbée sous forme moléculaire ayant due déjà, presque totalement disparaître de la surface.

Ces constatations permettent alors d'interpréter le tableau I traduisant l'état de recouvrement de la surface, en fonction du traitement thermique préalable sous vide, poursuivi pendant 48 heures à chaque température.

TABLEAU I

Etat de recouvrement de la surface de l'alumine après différents traitements thermiques sous vide

Températures (° C)	20	100	150	200	300	400	500	600
Quantité d'eau retenue, (mg/g)	29	21	16	14	8	5	2	0
Nombre de molécules d'eau retenues par 100 Å ² de surface d'alumine.	10,5	7,5	5,7	5	2,8	1,8	0,7	0

En admettant qu'à 200° C sous vide, toute l'eau chimisorbée sous forme moléculaire ait disparu de la surface, on voit qu'il y a environ 5 molécules d'eau retenues encore sous forme de groupes OH sur 100 Å² de surface et qu'il y en avait donc 5,5 retenues sous forme moléculaire.

CHAPITRE IV

ADSORPTION D'EAU SUR GEL DE SILICE

I - INTRODUCTION

a) ETATS DES CONNAISSANCES ACTUELLES.

Les difficultés rencontrées dans l'étude de l'eau superficielle sont sensiblement les mêmes pour l'alumine et la silice.

En adsorption physique, l'application de la méthode B.E.T. aux isothermes d'adsorption d'eau, conduit à des anomalies qui ont souvent rendu délicate l'interprétation des propriétés physiques relatives aux molécules adsorbées ⁽⁸²⁾.

De plus, la détermination de la nature de l'eau fixée chimiquement n'a pas pu être réalisée de façon satisfaisante malgré les nombreuses études entreprises. Parmi le grand nombre de techniques utilisées, il faut signaler la spectrographie infra-rouge et la réaction d'hydrolyse du diborane, qui semblent avoir été les plus fructueuses, bien que les différents résultats obtenus ne soient pas tous concordants.

1/ La spectrographie infra-rouge :

L'eau présente à 25° C une bande d'absorption vers $3,400\text{ cm}^{-1}$. De nombreux auteurs ont montré que la dissolution de l'eau dans un solvant non polaire tel que le sulfure ou le tétrachlorure de carbone, déplace cette bande vers les courtes longueurs d'onde. On observe alors deux maxima distincts vers $3,700$ et $3,600\text{ cm}^{-1}$, qui caractérisent l'existence d'eau libre. Les deux fréquences ν_1 et ν_2 ainsi déterminées correspondent aux deux modes de vibration de valence d'une molécule triatomique non linéaire. L'absorption correspondant à la vibration de déformation de la molécule se place vers $1\,640\text{ cm}^{-1}$. (figure 23).



FIGURE - 23 : Modes de vibration d'une molécule triatomique non linéaire.

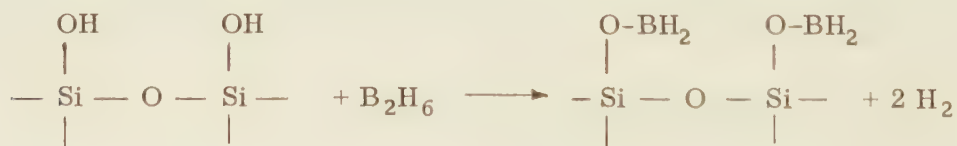
Dans le spectre infra-rouge d'un gel de silice, une bande d'absorption vers 3.700 cm^{-1} caractérise les groupes hydroxyles libres, tandis que deux autres bandes dont la position est assez variable, traduisent la présence de groupes OH associés par liaison hydrogène. Une bande à $1\,640 \text{ cm}^{-1}$, révélant l'existence d'eau moléculaire a parfois été observée ⁽⁸⁷⁾.

Les modifications du spectre, au cours des traitements thermiques subis par le solide, permettent de suivre l'évolution des caractéristiques des groupes hydroxyles ^(82 - 87).

2/ L'hydrolyse du diborane :

La réaction d'hydrolyse du diborane, proposée par SHAPIRO et WEISS ⁽⁸⁸⁾ et appliquée par NACCACHE et IMELIK ⁽⁸⁹⁾, semble avoir apporté des éléments nouveaux sur la nature de l'eau fixée chimiquement à la surface de la silice.

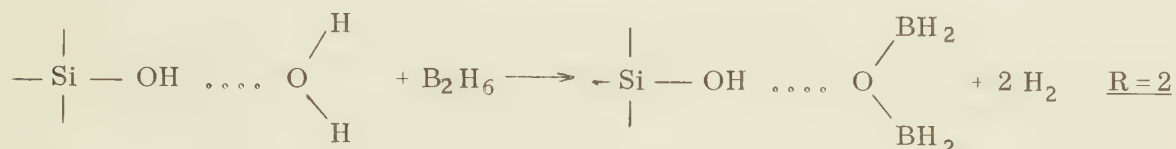
SHAPIRO et WEISS expliquent l'action du diborane sur un gel de silice préalablement traité sous vide à 150° C en supposant que le diborane réagit, après dissociation en deux radicaux BH_3 , avec les hydroxyles superficiels suivant le schéma :



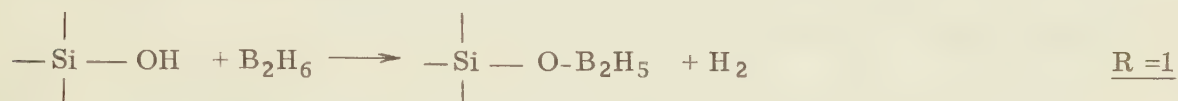
Le rapport R du volume d'hydrogène dégagé au volume de diborane hydrolysé est alors égal à 2.

IMELIK et collaborateurs, étudient les variations du rapport R en fonction de la température de déshydratation des gels. Ils observent qu'il est égal à 2 lorsque ces solides ont été chauffés à des températures modérées et prend une valeur égale à 1 lorsqu'ils ont été portés à des températures élevées.

Par comparaison avec le comportement de composés cristallisés, et en accord avec une étude de la réaction effectuée par spectrographie infra-rouge, ces auteurs pensent que lorsque le rapport R est égal à 2, des molécules d'eau fixées à la surface dissocient les molécules B_2H_6 et réagissent sur les radicaux BH_3 ainsi formés selon le schéma :



Au contraire, le rapport $R = 1$ serait dû à la réaction des molécules B_2H_6 avec les hydroxyles directement liés aux atomes de silicium.



IMELIK et collaborateurs, contrairement à SHAPIRO et WEISS, concluent à la présence de molécules d'eau à la surface des gels de silice jusqu'à des températures de déshydratation pouvant atteindre dans certains cas 500 à 600° C.

BAVEREZ et BASTICK ⁽⁹⁰⁾ sont en désaccord avec ces résultats et pensent que la réaction du diborane est beaucoup moins simple qu'elle ne l'avait paru tout d'abord, et qu'elle ne permet pas à elle seule de déterminer la nature de l'eau superficielle chimiquement liée à la surface des gels de silice.

3/ Certaine technique particulière de spectrographie infra-rouge, ainsi que la diffusion des neutrons lents ont également permis à ANDERSON et WICKERSHEIM d'une part ⁽⁹¹⁾, BOUTIN et PRASK ⁽⁹⁸⁾ d'autre part, de conclure qu'une partie de l'eau superficielle était constituée d'eau chimisorbée sous forme moléculaire, et que l'autre se trouvait sous forme d'hydroxyles.

b) BUT DU TRAVAIL ENTREPRIS

L'intéressante contribution que la microcalorimétrie a apportée à la connaissance du système alumine-eau superficielle, nous a amenés à aborder de la même façon le système silice-eau superficielle.

En adsorption physique, nous avons voulu montrer que les difficultés rencontrées par de nombreux auteurs, dans l'interprétation des résultats expérimentaux relatifs aux propriétés de la phase adsorbée, avaient bien les mêmes origines que pour l'alumine.

Dans l'étude de l'eau de surface fixée chimiquement, il était intéressant de vérifier si alumine et silice se comportaient de façon analogue, et si l'application

à la silice des hypothèses énoncées pour interpréter les résultats obtenus sur l'alumine, confirmait les connaissances déjà acquises par l'utilisation d'autres techniques.

II - MATIERES PREMIERES

Le gel utilisé a été préparé suivant la méthode préconisée par PLANCK ⁽⁹²⁾ par action d'une solution d'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de sodium. La solution résultante a un pH voisin de 6,2 et la prise en masse s'effectue au bout de quelques minutes. Après lavage à l'eau distillée, pour augmenter la grosseur des pores ⁽⁸⁷⁾, le gel est rincé avec une solution de chlorure d'ammonium, puis lavé à nouveau à l'eau bidistillée. Les rayons des pores sont alors compris entre 25 et 45 Å, la surface spécifique est de 520 m²/g, et l'isotherme d'adsorption d'azote est du type IV de la classification de BRUNAUER.

III - ETUDE DE L'ADSORPTION PHYSIQUE A 21° C

Les chaleurs d'adsorption différentielles sont déterminées à 21° C, après désorption sous vide de l'échantillon à la même température jusqu'à l'équilibre pondéral (quelques heures).

a) RESULTATS EXPERIMENTAUX :

Les résultats expérimentaux sont consignés sur les figures 24 et 25.

La chaleur d'adsorption est de 14 kcal. mole⁻¹ environ pour les faibles taux de recouvrement, puis elle décroît jusqu'à 12 kcal. mole⁻¹. Elle reste alors sensiblement constante jusqu'à une pression relative de 0,35, ($100 \frac{\Delta m}{m} = 9$) ce qui correspond au début de la montée rapide de l'isotherme caractérisant la condensation capillaire, puis décroît à nouveau jusqu'à 10 kcal. mole⁻¹.

L'ordre de grandeur des chaleurs trouvées montre qu'il s'agit bien d'une adsorption physique.

La transformée B.E.T. de l'isotherme d'adsorption d'eau (courbe C - figure 25) n'est que très approximativement linéaire, son utilisation à une mesure de surface ne donne qu'une valeur très erronée : 220 m²/g, ce qui montre que, comme pour l'alumine, la méthode n'est pas appropriée.

b) INTERPRETATION :

1/ Variation des chaleurs d'adsorption avec le taux de recouvrement

La grande similitude existant entre les résultats trouvés ici et ceux relatifs à l'alumine, nous amène à les interpréter de façon analogue en admettant l'existence soit de deux types d'adsorption physique, soit de forces d'interaction entre les molécules adsorbées, à partir d'un certain taux de recouvrement.

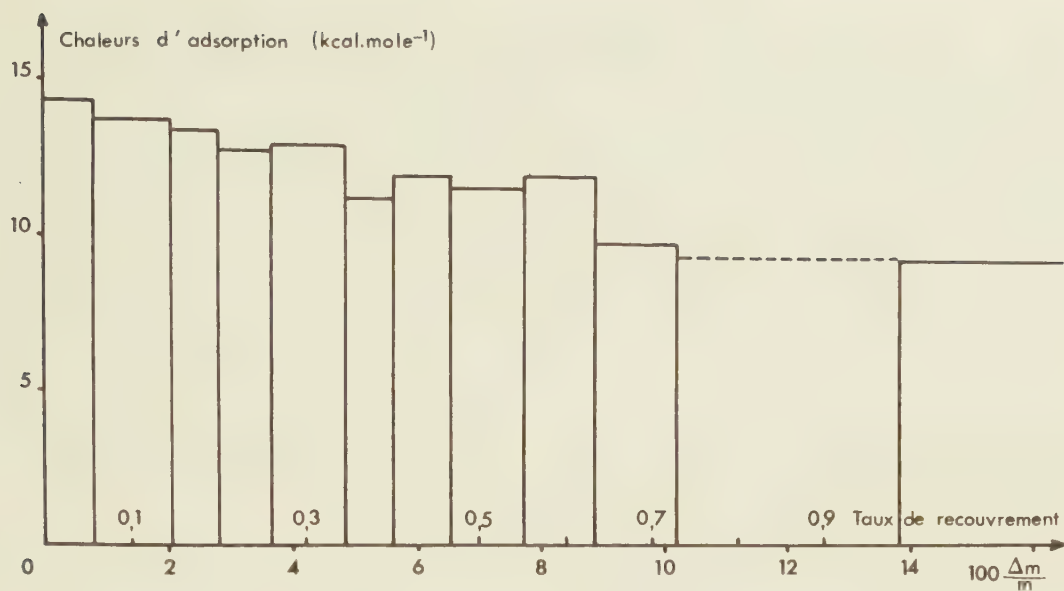


FIGURE - 24 : Chaleurs d'adsorption d'eau sur gel de silice P_{NH} à 21° C.

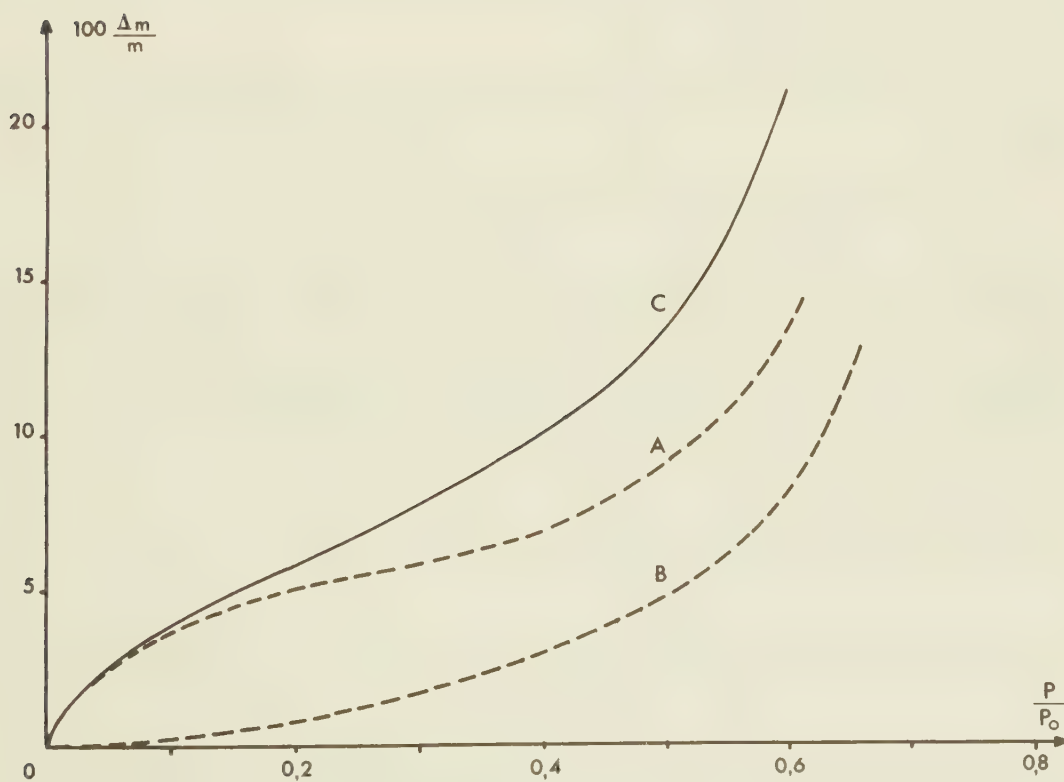


FIGURE - 25 : Isotherme d'adsorption d'eau sur gel de silice P_{NH} à 21° C.

- Dans la première hypothèse, l'isotherme expérimentale (C - figure 25) serait la résultante de deux isothermes théoriques (A) et (B). (A) correspondrait à une adsorption localisée ($q_1 = 14 \text{ kcal. mole}^{-1}$), (B), à une adsorption mobile ($q_1 = 12 \text{ kcal. mole}^{-1}$). L'adsorption localisée serait prépondérante aux faibles pressions relatives, tandis qu'aux pressions relatives plus élevées, l'adsorption mobile deviendrait importante, ce qui expliquerait la décroissance des chaleurs d'adsorption.

- Dans la deuxième hypothèse, des forces d'interaction latérale apparaîtraient dès que la concentration superficielle des molécules adsorbées serait suffisante (taux de recouvrement voisin de 0,35 ; $\frac{p}{p_0} = 0,15$; $100 \frac{\Delta m}{m} = 5$). Affaiblissant la liaison adsorbat-adsorbant, elles seraient responsables de la diminution de la chaleur d'adsorption au cours du recouvrement de la surface du solide.

2/ Sur le recouvrement de la surface.

La chaleur d'adsorption décroît de 12 à 10 kcal. mole⁻¹ pour un taux de recouvrement voisin de 0,65, ($100 \cdot \frac{\Delta m}{m} = 9$).

Ce recouvrement correspond également sur l'isotherme au point où la pente commence à croître rapidement, ce qui peut caractériser le début de la condensation capillaire dans les très petits pores.

Ainsi la condensation capillaire semble commencer avant que le recouvrement total de la surface par une couche unimoléculaire de molécules d'eau adsorbées soit terminé.

Deux interprétations peuvent être invoquées pour expliquer cette anomalie :

1 - On peut commettre sur le taux de recouvrement une erreur systématique due au fait que l'eau d'adsorption physique n'est pas toute éliminée au cours de la désorption sous vide à la température de l'expérience. Pour infirmer cette hypothèse, nous avons mesuré le pourcentage d'eau éliminée après différents traitements thermiques, consistant à maintenir le gel sous vide pendant 24 heures, à une température donnée. Ce pourcentage est donné par la formule :

$$W = 100 \cdot \frac{m_{20} - m_{\theta}}{m_{20}}$$

m_{θ} étant la masse de gel après traitement sous vide à la température $\theta^{\circ} \text{C}$.

La courbe de la figure 26 traduisant ces résultats, montre clairement qu'entre 20° C et 100° C la perte en eau est pratiquement négligeable ; ce n'est qu'au dessus de 150° C que l'élimination de l'eau devient importante et il s'agit alors d'eau chimisorbée.

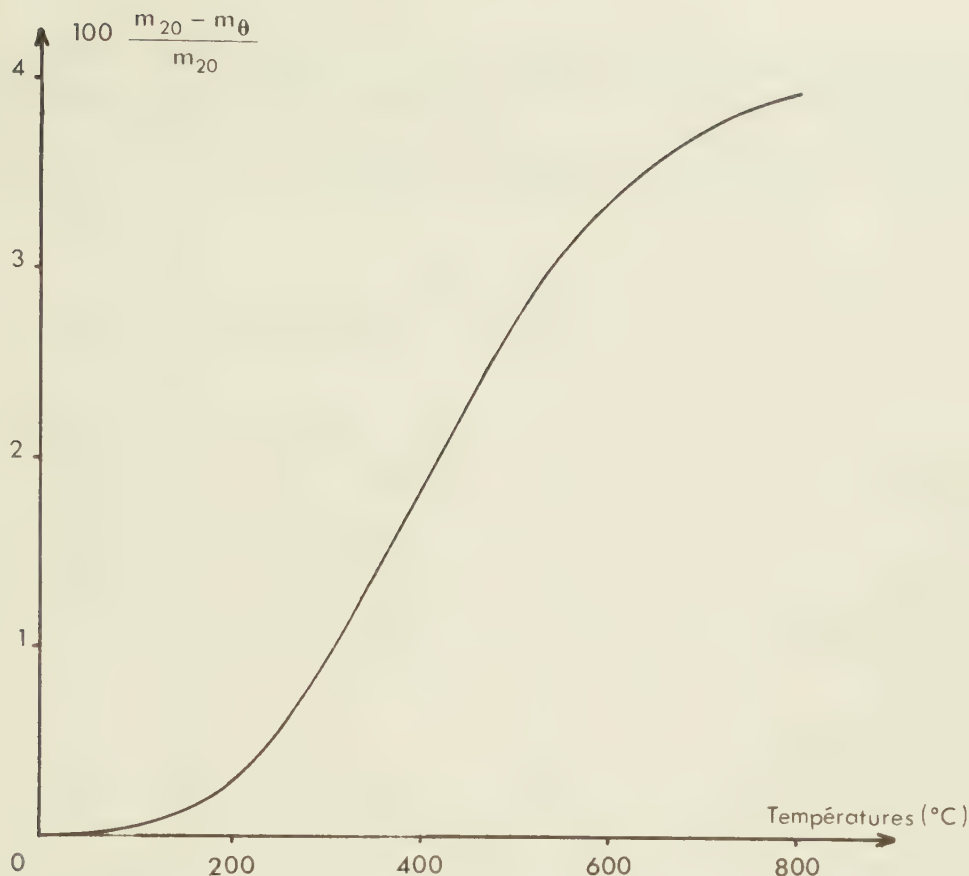


FIGURE - 26 : Déshydratation du gel de silice
 m_{θ} : masse de l'échantillon à la température $\theta^{\circ}\text{C}$

On peut donc conclure que l'eau d'adsorption physique s'élimine à température ambiante, lorsqu'on soumet l'échantillon à des basses pressions (10^{-5} mm Hg).

2 - Dans ces conditions il faut bien admettre qu'il y a condensation capillaire avant que toute la surface soit recouverte par une couche unimoléculaire de molécules adsorbées.

Il est possible d'interpréter ce phénomène en remarquant que les possibilités d'association des molécules d'eau permettent la formation locale de couches multimoléculaires favorisant la condensation capillaire dans les pores très étroits.

IV - ADSORPTION APRES TRAITEMENT THERMIQUE SOUS VIDE :

a) RESULTATS EXPERIMENTAUX :

Avant chaque adsorption le gel de silice a été maintenu pendant 24 heures à la température choisie pour l'adsorption, sous une pression de 10^{-5} mm Hg.

Dans les conditions opératoires, le gel n'étant capable de ne fixer que de faibles quantités d'eau, seules les chaleurs initiales d'adsorption ont été déterminées.

Les résultats sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II

Chaleurs initiales d'adsorption après différents traitements thermiques

Températures (° C)	200	396	600	742
Pression (mm Hg)	1,11	1,35	2	2,29
Masse d'eau adsorbée (mg/g)	0,86	2,8	2,28	3,35
Chaleur d'adsorption (kcal. mole ⁻¹)	?	19	30	44

b) DISCUSSION.

La fixation d'eau sur le gel de silice, mettant en jeu des chaleurs d'adsorption comparables à celles observées dans le cas de l'alumine, doit conduire aux mêmes espèces adsorbées : eau à l'état moléculaire et groupes hydroxyles. La connaissance de ces chaleurs d'adsorption q , permet de préciser l'état d'hydratation de la surface après un traitement thermique donné.

- Adsorption à 200° C. La quantité d'eau adsorbée est trop faible pour permettre une mesure de q , d'une part, parce que la température est déjà trop élevée pour que l'adsorption physique soit sensible, d'autre part, parce que seule une faible quantité d'eau superficielle de constitution avait été éliminée au cours du traitement thermique préalable.

- Adsorption à 400° C. Le traitement préalable permet l'élimination d'une quantité importante d'eau, libérant des sites de faible énergie comme le montre la chaleur d'adsorption de 20 kcal. mole⁻¹.

- Adsorption à 600° C. L'augmentation de la chaleur d'adsorption ($q = 30$ kcal. mole⁻¹) indique qu'un certain nombre de sites de forte énergie ont été libérés au cours du traitement préalable.

- Adsorption à 750° C. L'eau ne se fixe plus que sur des sites très actifs.

Si l'on admet que 20 kcal. mole⁻¹ correspond à la chaleur d'adsorption quand l'eau se fixe à l'état moléculaire, et 44 kcal. mole⁻¹ à la chaleur mise en jeu dans les conditions de formation des groupes hydroxyles, on peut résumer les résultats par le tableau III.

TABLEAU III

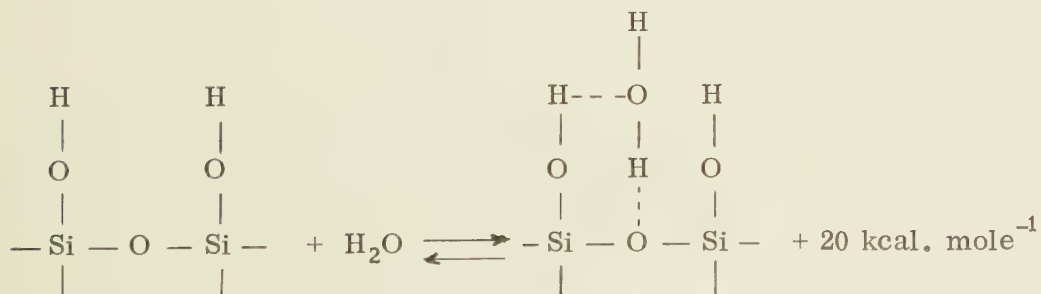
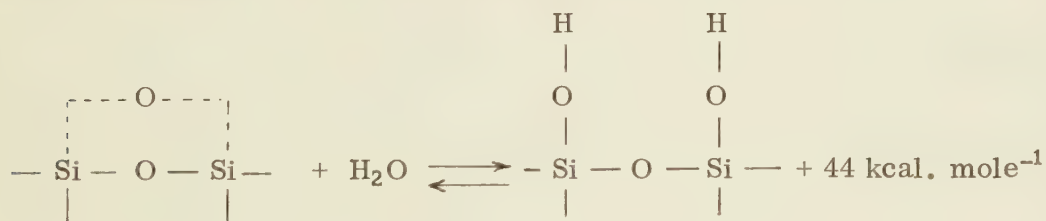
Nature de l'eau superficielle, pour le solide sous vide

Température	200° C	400° C	600° C	750° C
H ₂ O moléculaire	+	+	-	-
groupes OH	+	+	+	+

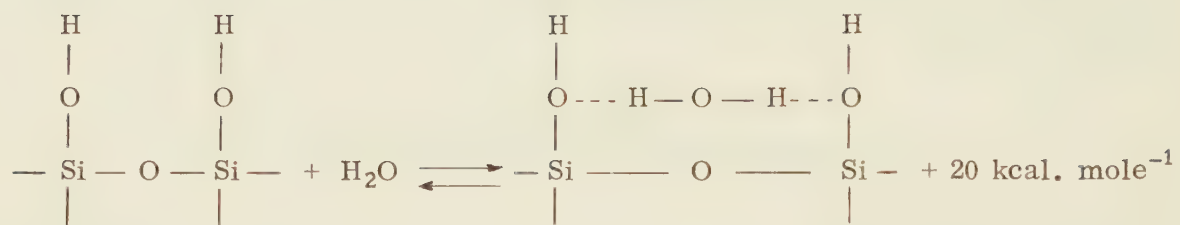
Le signe + indiquant la présence de l'espèce correspondante et le signe - son absence.

La réaction d'hydrolyse du diborane ainsi que la spectroscopie infra-rouge, avaient permis à IMELIK et collaborateurs d'arriver à des conclusions identiques (87, 89).

L'ensemble des résultats obtenus autorise à proposer les mécanismes réactionnels suivants :



ou



DEUXIEME PARTIE

MESURES ELECTRIQUES SUR LA PHASE ADSORBEE

CHAPITRE I

THEORIE ELEMENTAIRE DES DIELECTRIQUES

I - LA POLARISATION DIELECTRIQUE .

Si on applique entre les armatures d'un condensateur plan placé dans le vide, une différence de potentiel V_0 , le condensateur prend une charge Q_0 reliée à V_0 , par une loi linéaire :

$$Q_0 = C_0 \cdot V_0$$

C_0 est la capacité du condensateur.

Isolons les armatures de la source, et remplissons le condensateur d'un matériau isolant, homogène et isotrope. La nouvelle différence de potentiel V qui apparaît entre les armatures, est encore proportionnelle à Q_0 :

$$Q_0 = C \cdot V$$

C varie avec la nature de l'isolant et est toujours supérieure à C_0 .

$C = \epsilon_r \cdot C_0$ définit la constante diélectrique relative ϵ_r du matériau.

$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ définit la permittivité absolue ϵ du diélectrique, ϵ_0 étant la permittivité du vide.

L'augmentation de la capacité C par l'introduction d'un diélectrique entre les armatures a été expliquée par le mécanisme de la "polarisation" du matériau. Sous l'influence du champ électrique appliqué, se forment des chaînes de dipôles, perpendiculaires aux armatures. Les charges apparaissant aux extrémités des chaînes neutralisent une partie des charges vraies existant sur les surfaces métalliques (figure 27). En écrivant la tension aux bornes du condensateur sous la forme :

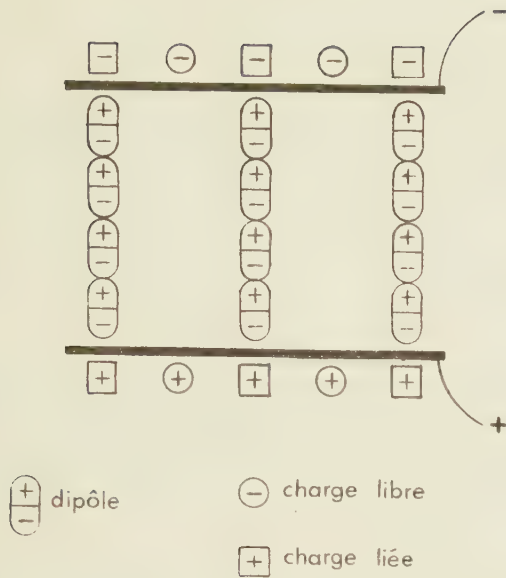


FIGURE - 27 : Représentation schématique de la polarisation diélectrique .

$$V = \frac{Q_0}{\epsilon_r \cdot C_0} = \frac{Q_1}{C_0}$$

on peut dire que seule, la charge libre

$$Q_1 = \frac{Q_0}{\epsilon_r}, \text{ fraction de la charge vraie } Q_0,$$

contribue à créer la différence de potentiel V entre les armatures. La charge restante :

$$Q_0 - \frac{Q_0}{\epsilon_r} = Q_0 \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \text{ ou charge liée}$$

est neutralisée par la polarisation du diélectrique.

A ces différents types de charges sont associés les vecteurs fondamentaux de l'électrostatique :

a) le vecteur déplacement électrique $\vec{D}$ a pour intensité la charge surfacique vraie s .

$$|\vec{D}| = s$$

b) le vecteur polarisation $\vec{P}$ a pour intensité la charge surfacique liée,

$$|\vec{P}| = s \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right)$$

On démontre que $\vec{P}$ est égal à la somme par unité de volume de tous les moments dipolaires élémentaires.

c) le champ électrique $\vec{E} = -\text{grad. } V$, a pour intensité :

$$|\vec{E}| = \frac{V}{d} = \frac{Q_0}{d \cdot C} = \frac{Q_0}{d \cdot \epsilon_r \cdot C_0} = \frac{s}{\epsilon}$$

d étant l'épaisseur du condensateur plan de surface S et de capacité dans le vide

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 \cdot S}{d}$$

Dans le cas du condensateur plan, ces trois vecteurs sont perpendiculaires aux armatures.

Entre $\vec{D}$, $\vec{P}$, $\vec{E}$, existent les relations :

$$\vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E}$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P}$$

$$\vec{P} = (\epsilon - \epsilon_0) \cdot \vec{E} = \chi_r \cdot \epsilon_0 \cdot \vec{E}$$

le facteur $\chi_r = \frac{\vec{P}}{\epsilon_0 \cdot \vec{E}} = \epsilon_r - 1 = \frac{\text{charge surfacique liée}}{\text{charge surfacique libre}}$ est la susceptibilité diélectrique relative du matériau.

II - PERMITTIVITE COMPLEXE

Un condensateur relié à une source de tension sinusoïdale $V = V_0 e^{j\omega t}$ de pulsation $\omega = 2\pi f$, prend, le diélectrique étant le vide, une charge :

$$Q_0 = C_0 V$$

Il est traversé par un courant de charge :

$$I_c = \frac{d Q_0}{dt} = j\omega C_0 V$$

en avance de phase de 90° par rapport à la tension. C_0 est la capacité du condensateur ayant pour diélectrique le vide. Si l'on introduit une substance à la place du vide, la capacité augmente et devient :

$$C = C_0 \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} = C_0 \cdot \epsilon'_r$$

ϵ' et ϵ_0 désignant respectivement les "permittivités réelles" du diélectrique et du vide. Leur rapport ϵ'_r est la permittivité relative de la substance.

A tension constante, le condensateur prend alors la charge $Q = C V = \epsilon'_r C_0 V$.

Simultanément, différentes causes peuvent provoquer une dissipation d'énergie au sein de la matière, par déplacement de porteurs de charge par exemple (électrons

ou ions), ou par friction due à la rotation des dipôles.

Un courant $I_p = G \cdot V$, en phase avec la tension, apparaît alors et s'ajoute au courant de charge. G représente la conductance du diélectrique.

Le courant total qui traverse le condensateur est :

$$I = I_c + I_p = (j\omega C + G) V$$

Il est en avance d'un angle δ sur la tension et en représentation vectorielle, il fait un angle δ avec l'axe des j . (figure 28).

Le rapport $\text{tg } \delta = \frac{I_p}{I_c}$ est appelé "tangente de l'angle de perte" ou "facteur de dissipation".

I peut se mettre sous la forme :

$$I = j\omega \frac{C_0}{\epsilon_0} V (\epsilon' - j \frac{G \cdot \epsilon_0}{\omega \epsilon_0})$$

Posons $\epsilon'' = \frac{G \cdot \epsilon_0}{\omega \cdot C_0}$ il vient :

$$I = j\omega \frac{C_0}{\epsilon_0} \cdot V (\epsilon' - j \epsilon'')$$

$\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon''$ est appelée "permittivité complexe" et $\epsilon_r^* = \frac{\epsilon^*}{\epsilon_0}$ est la "permittivité relative complexe".

$$I = j\omega \epsilon_r^* \cdot C_0 \cdot V$$

La tangente de l'angle de perte devient :

$$\text{tg } \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r}$$

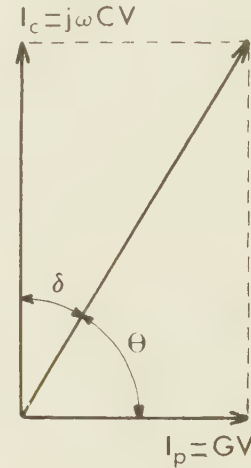


FIGURE - 28

III - MECANISME MOLECULAIRE DE LA POLARISATION :

Les atomes sont constitués de noyaux positifs entourés d'un nuage d'électrons négatifs. Un champ électrique externe provoque un léger déplacement des électrons par rapport au noyau. Il y a formation de moments dipolaires induits qui provoquent la polarisation électronique du matériau. Quand des atomes de différents types forment une molécule, leurs électrons ne se répartissent pas uniformément ; les atomes prennent des charges de polarité opposée, et le champ électrique agissant sur ces charges tend à modifier les positions d'équilibre des atomes eux-mêmes. Le déplacement des atomes les uns par rapport aux autres crée un second type de moment dipolaire induit qui provoque la polarisation atomique du diélectrique. Certaines molécules possèdent un moment dipolaire permanent qui existe même en l'absence d'un champ extérieur. Soumis à un champ, ces dipôles ont tendance à s'orienter, donnant naissance à une polarisation d'orientation ou dipolaire.

Si p_i est le moment dipolaire de l'atome i , la polarisabilité est définie par :

$$\alpha_i = \frac{p_i}{E'}$$

E' étant l'intensité du champ local agissant sur le dipôle.

La polarisabilité totale d'un atome est généralement la somme de trois polarisabilités : électronique, atomique et dipolaire.

On arrive à séparer les différentes contributions par un choix judicieux des conditions expérimentales.

CHAPITRE II

MESURES ELECTRIQUES SUR LA PHASE ADSORBEE

I - INTERET DE LA METHODE :

L'étude de l'adsorption au moyen de mesures diélectriques est effectuée en plaçant l'adsorbant entre les plaques d'un condensateur et en mesurant les variations de capacité et de pertes diélectriques qui apparaissent lors de l'adsorption d'un gaz ; on en déduit l'expression de la permittivité complexe globale du milieu diélectrique :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon''$$

La contribution de l'adsorbat à la polarisation peut être caractérisée en étudiant les variations soit de ϵ' , soit de ϵ'' , soit des deux simultanément, en fonction de la fréquence, de la température, ou de la quantité adsorbée, suivant le but recherché (93 - 102) .

La permittivité réelle ϵ' donne accès en particulier à la mobilité des molécules adsorbées, tandis qu'une étude simultanée des variations de ϵ' et ϵ'' peut donner accès au phénomène très important de la relaxation diélectrique, due à l'amortissement des mouvements de réorientation qui sont à l'origine de la polarisation dipolaire.

C'est en adsorption physique que les résultats ont été les plus fructueux, car en adsorption chimique, la molécule chimisorbée, trop rigidement liée au support et trop déformée, présente des effets beaucoup moins marqués, bien que parfois intéressants (103 - 106) .

Un large éventail de systèmes d'adsorption a été étudié, les adsorbants pouvant être poreux ou non poreux, végétaux ou minéraux, les adsorbats pouvant présenter des caractères polaires, non polaires ou dipolaires. Mais il faut reconnaître que les adsorbats dipolaires de grande constante diélectrique et les adsorbants ioniques de grandes surfaces ont particulièrement attiré les chercheurs.

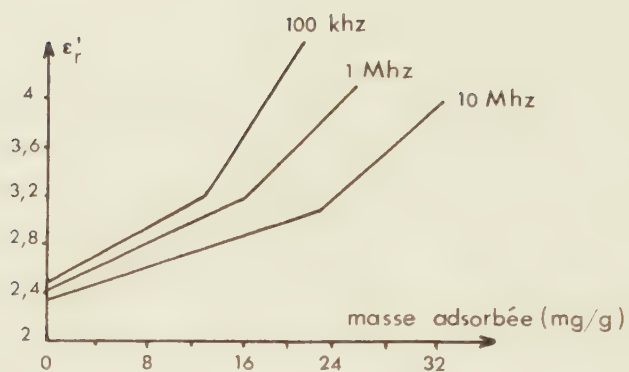


FIGURE - 29 : Variation de ϵ'_r en fonction de la masse adsorbée.
Système $\text{H}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$. D'après EBERT et LANGHAMMER ⁽¹⁰⁴⁾.

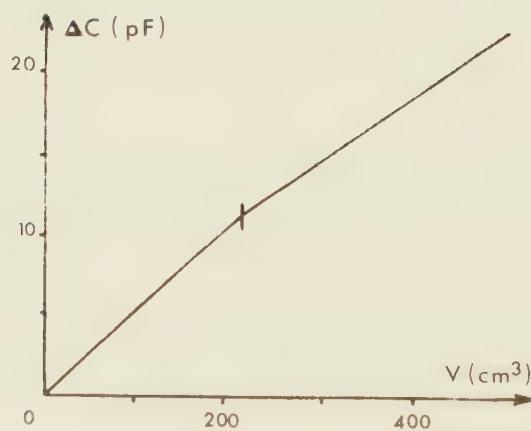


FIGURE - 30 : Variation de capacité en fonction du volume adsorbé.
Système C_4H_{10} - gel de silice, (3,7 Mhz). D'après CHANNEN et McINTOSH ⁽⁹⁶⁾.

II - RESULTATS DES ETUDES ANTERIEURES RELATIVES A ϵ'

L'adsorption physique de gaz sur les adsorbants poreux donne lieu à une augmentation de la constante diélectrique du système. La variation de la permittivité réelle globale en fonction de la quantité d'adsorbat fixé est généralement représentée par deux segments linéaires de pentes différentes, le changement de pente se produisant pour une certaine quantité adsorbée, qui dépend du système étudié^(93, 101, 107) (figures 29, 30).

La discontinuité observée est plus ou moins brutale et son absence a même parfois été observée, en particulier par KUROSAKI avec le système eau - polymère de vinyle⁽¹⁰⁸⁾.

Pendant longtemps les auteurs pensèrent que le changement de pente, caractérisait la fin de l'établissement de la couche unimoléculaire. Plus tard KURBATOV^(97, 98) admit que la discontinuité était liée non pas au recouvrement de toute la surface mais plus précisément à celui d'un certain nombre de sites actifs. Mc INTOSH, KUROSAKI puis d'autres, adoptèrent cette hypothèse^(99, 101, 107).

Mc INTOSH, RIDEAL et SNELGROVE⁽¹⁰¹⁾ cherchèrent à caractériser ces sites à partir de la chaleur isostérique d'adsorption associée à chaque type de sites.

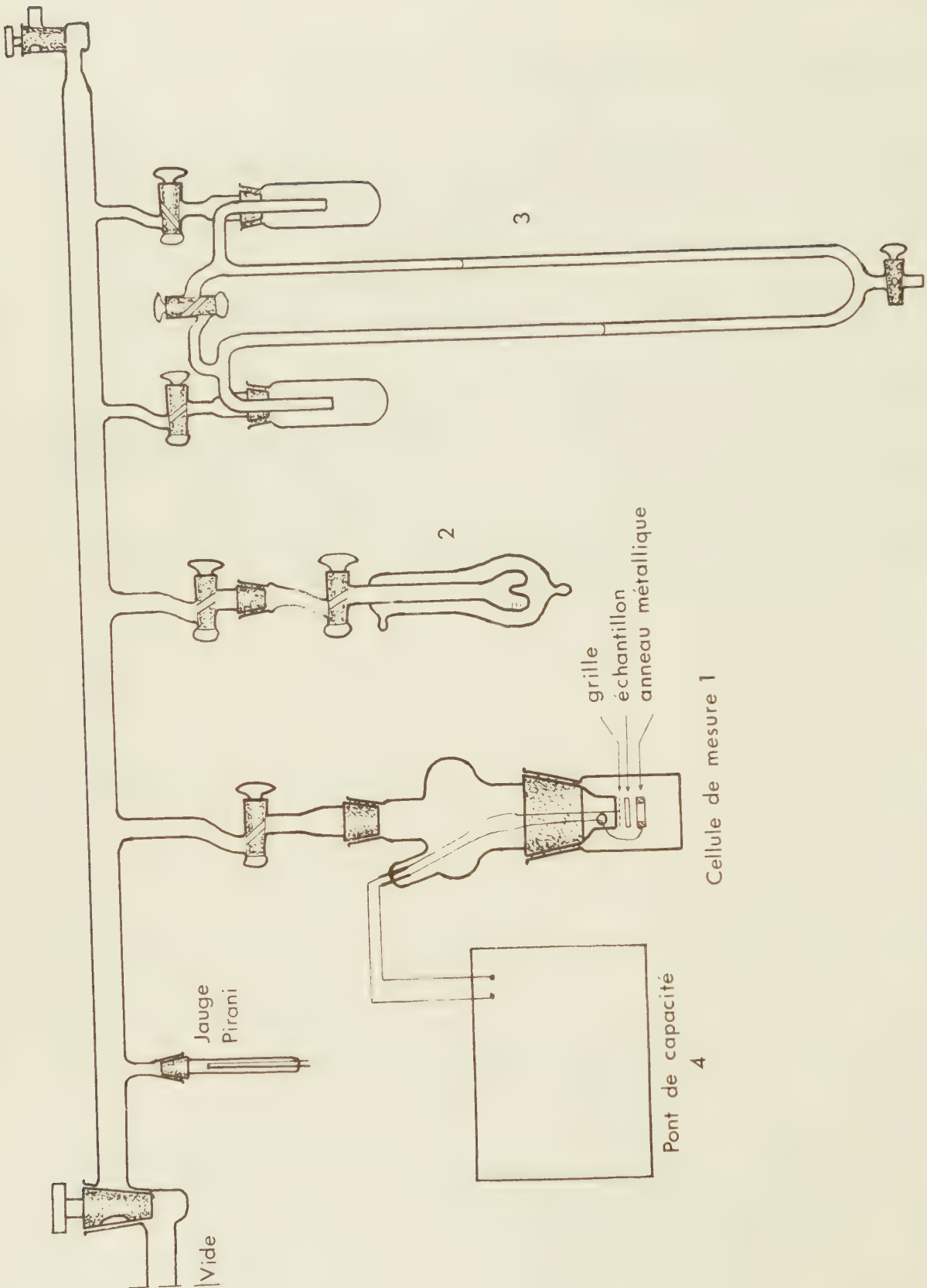


FIGURE - 31 : Schéma de l'appareillage pour mesures de constantes diélectriques.

CHAPITRE III

ETUDES EXPERIMENTALES

I - INTRODUCTION

Il est d'un grand intérêt de préciser dans quelles mesures la connaissance de différents types de sites d'adsorption physique à la surface d'un solide peut permettre d'interpréter certaines propriétés diélectriques d'un système solide-gaz.

Dans ce but, nous nous sommes proposés d'étudier la corrélation existant entre l'évolution de la chaleur différentielle d'adsorption et les variations de la permittivité réelle ϵ' apparaissant lors de l'adsorption physique de l'eau sur l'alumine.

Pour pouvoir comparer mesures calorimétriques et mesures électriques, il est nécessaire d'opérer dans les mêmes conditions expérimentales. Seules ont donc été envisagées les variations de la constante diélectrique ϵ' du système en fonction de la quantité adsorbée, la fréquence de mesure ainsi que la température étant maintenues constantes.

II - APPAREILLAGE ET MATIERE PREMIERE

L'appareillage utilisé est représenté figure 31. Il comporte la cellule porte-échantillon 1, un générateur de tension de vapeur d'eau 2, un manomètre à huile de silicone 3, un système de pompage et un pont de mesure de capacités 4.

a) L'ECHANTILLON :

Les mesures électriques ont été effectuées au cours de l'adsorption d'eau sur l'alumine δ déjà décrite au chapitre II de la première partie.

Généralement le solide à étudier est utilisé sous forme de poudre plus ou moins tassée entre deux électrodes planes ou cylindriques. Nous avons préféré constituer une pastille poreuse par compression de la poudre sous $1,5 \text{ tonne-cm}^{-1}$. La métallisation sous vide de ses deux faces permet d'obtenir un petit condensateur de 2 cm

de diamètre et de 0,06 cm d'épaisseur.

b) LA CELLULE :

La fragilité de l'élément ainsi constitué nous a amenés à concevoir une cellule spéciale de mesure en pyrex (1 - figure 31), tenant bien le vide, pouvant éventuellement supporter des traitements thermiques, et permettant de réaliser de bons contacts électriques avec les électrodes, sans risque d'écrasement.

Les deux contacts sont assurés d'une part par une grille métallique, d'autre part par un anneau conducteur qui sert également à maintenir en place le condensateur.

La cellule est immergée dans un bain dont la température est maintenue constante.

c) LE PONT DE MESURE DE CAPACITE :

Les mesures ont été effectuées dans le domaine des basses fréquences à l'aide d'un pont de Schering (109) type 716 C de la General Radio Company, auquel étaient adjoints un générateur basse fréquence type 1 302 A et un amplificateur-détecteur de zéro, type 1 231 B, du même constructeur.

Cet appareillage permet de mesurer capacités et angles de pertes de 50 hz à 100 khz.

III - RESULTATS :

Après avoir désorbé l'échantillon en instaurant dans la cellule une pression de 10^{-5} mm Hg pendant 48 heures, à la température choisie pour l'adsorption, on procède à l'introduction de la vapeur d'eau par incréments successifs.

Après chaque introduction, lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint, on mesure la capacité de la pastille d'alumine et son facteur de pertes, ainsi que la pression d'équilibre qui permettra de déterminer la quantité adsorbée à partir de l'isotherme correspondant.

On en déduit les parties réelles et imaginaires ϵ' , ϵ'' , de la permittivité complexe ϵ^* . Nous avons étudié seulement ϵ' .

Le pont de mesure utilisé n'a permis l'étude électrique de la phase adsorbée physiquement dans un domaine d'adsorption intéressant, que pour deux fréquences 20 khz et 100 khz. Aux fréquences plus basses la tangente de l'angle de perte devient vite trop importante.

Les courbes de la figure 32 représentent les variations de la permittivité relative réelle ϵ'_r en fonction de la quantité d'eau adsorbée. Elles sont constituées de deux portions sensiblement linéaires raccordées par une branche incurvée, la pente du deuxième segment étant très supérieure à celle du premier. EBERT et LANGHAMMER ont obtenus des résultats semblables avec le système $\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (81).

IV - DISCUSSION

La comparaison des courbes des figures 32 et 33 montre que la contribution de la phase adsorbée à la polarisation, est directement reliée à l'énergie de la liaison adsorbat-adsorbant.

Dans le domaine d'adsorption correspondant à la première région rectiligne de la courbe 32, de puissantes forces d'attraction empêchent les molécules adsorbées de s'orienter dans le champ électrique. La contribution de la phase adsorbée à la polarisation totale du système est donc peu importante, ce qui explique la faible augmentation de la permittivité.

Par contre la deuxième région correspond au domaine de l'adsorption mobile. Les molécules d'eau, fortement dipolaires, plus faiblement liées au support, peuvent maintenant s'orienter dans le champ électrique. La contribution de la polarisation dipolaire devient importante, d'où une forte augmentation de la constante électrique.

La mobilité mise ainsi en évidence, peut concerner soit une partie, soit l'ensemble des molécules adsorbées. Nous pensons que la rapidité avec laquelle croît la constante diélectrique à partir du moment où cette mobilité apparaît, correspond à un changement d'état de toute la phase adsorbée, rendu possible par l'apparition de forces d'interaction latérale, entre molécules fixées sur la surface.

Remarque :

D'autres méthodes physiques font apparaître la mobilité de la phase adsorbée. Il est intéressant de citer par exemple le phénomène de diffusion gazeuse en phase adsorbée. La courbe de variations de la perméabilité d'une membrane poreuse vis-à-vis d'une vapeur condensable, en fonction de la pression relative $\frac{p}{p_0}$ et à une température donnée, à l'allure de la figure 34 ⁽⁷⁵⁻⁷⁷⁾.

D'après les auteurs ⁽⁷⁵⁻⁷⁷⁾ ayant travaillé sur la diffusion de l'eau à travers une membrane d'alumine, la décroissance initiale de la courbe serait due à la réduction du diamètre des capillaires par les molécules adsorbées dans la première couche. Le minimum correspondrait à la complétion de la couche unimoléculaire, dont les molécules, liées énergiquement au solide, ne peuvent pas participer au débit gazeux. Par contre, au delà de la première couche adsorbée, les molécules, beaucoup plus mobiles, participeraient activement au débit gazeux total par diffusion en phase adsorbée, comme le montre la remontée de la courbe.

L'hypothèse que nous avons émise, relative à la mobilité de l'eau sur l'alumine, nous permet de préciser l'interprétation précédente qui semble avoir été faussée par une trop grande confiance dans les possibilités de la méthode B.E.T. pour situer la complétion de la couche unimoléculaire.

Nous pensons que la diminution observée de la perméabilité a bien pour cause

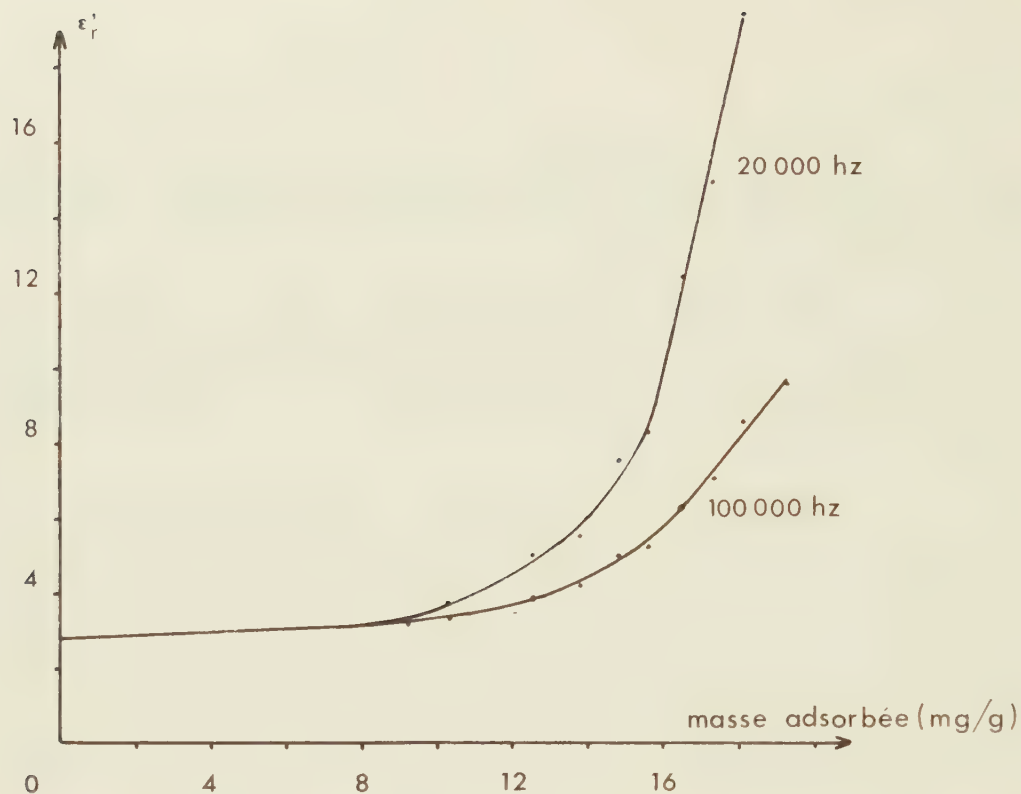


FIGURE - 32 : Variation de la constante diélectrique d'une pastille d'alumine, en fonction de la masse d'eau adsorbée (en mg par g d'alumine).

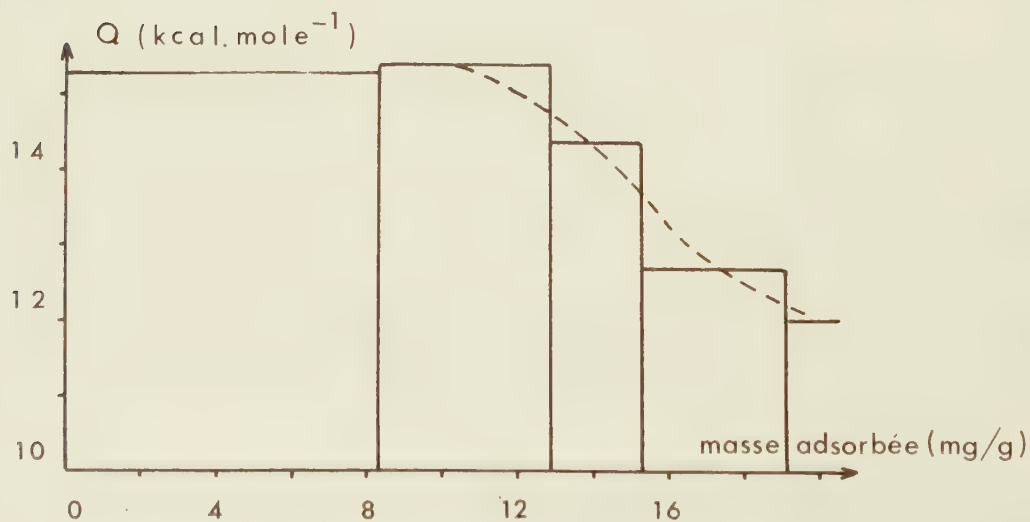


FIGURE - 33 : Chaleurs d'adsorption d'eau sur alumine en fonction de la masse adsorbée (en mg par g d'alumine).

le rétrécissement du diamètre des capillaires par des molécules adsorbées, mais uniquement par celles dont l'adsorption est caractérisée par une chaleur de 15 kcal. mole⁻¹. Ces molécules, rigidement liées au support, ne sont pas capables de participer à un débit en phase adsorbée. Mais la comparaison des courbes des figures 34 et 35 montre que la perméabilité augmente, après être passée par un minimum lorsque la chaleur d'adsorption devient égale à 12 kcal. mole⁻¹. C'est donc l'apparition de la mobilité des molécules adsorbées qui est responsable de l'augmentation observée du débit gazeux.

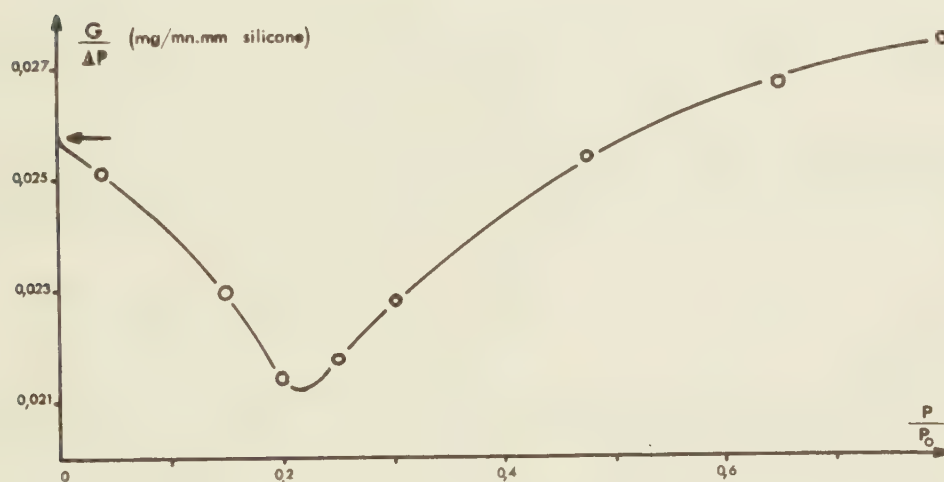


FIGURE - 34 : Débit de la vapeur d'eau en fonction de la pression relative

$\underline{G}$: Débit massique

Δp : pression amont - pression aval.

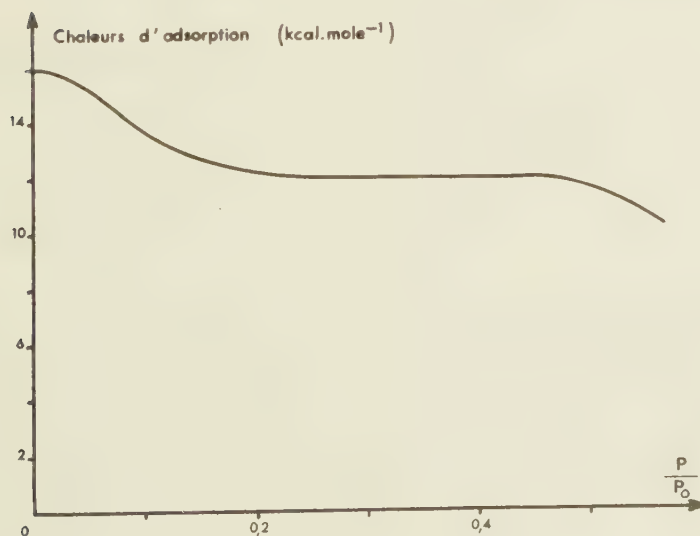


FIGURE - 35 : Chaleurs d'adsorption en fonction de la pression relative.

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES

L'eau superficielle des oxydes d'aluminium et de silicium, à grande surface spécifique, joue un rôle fondamental dans le comportement physico-chimique de ces solides et, en particulier, dans leur activité catalytique.

Sur une alumine de transition de structure δ , comme sur un gel de silice, des mesures microcalorimétriques de chaleurs d'adsorption permettent de différencier très nettement deux types d'eau superficielle :

- une eau d'adsorption physique,
- une eau de constitution.

I - L'eau d'adsorption physique s'élimine de la surface au cours d'un traitement sous vide à 21° C. La chaleur d'adsorption décroît de 14-15 kcal. mole⁻¹ à 12 kcal. mole⁻¹ pendant l'établissement de la première couche. Elle n'est plus que de 10 kcal. mole⁻¹ pour les couches suivantes. Nous avons formulé deux hypothèses différentes permettant d'interpréter la décroissance des chaleurs d'adsorption, au cours du recouvrement de la surface par une couche unimoléculaire.

a) La première interprétation suppose l'existence de deux types d'adsorption physique prenant part à la formation de la première couche :

- un type à forte énergie d'adsorption (14 à 15 kcal. mole⁻¹), auquel correspond des molécules adsorbées rigidement liées au support.
- un type à faible énergie d'adsorption (12 kcal. mole⁻¹) où les molécules adsorbées possèdent une certaine mobilité.

b) La deuxième hypothèse repose sur l'existence de forces d'interaction latérale entre molécules adsorbées, à partir d'un certain taux de recouvrement qui varie, selon la nature de l'adsorbant, entre 0,35 et 0,45. Les molécules subissant l'interaction latérale seraient moins rigidement liées à l'adsorbant que celles soumises uniquement aux forces d'attraction verticale de la part de la surface. Cette hypothèse est en accord avec les propriétés particulières des molécules d'eau qui s'associent facilement, par liaisons hydrogène.

L'étude de la variation de la constante diélectrique du système eau-alumine montre que la phase adsorbée acquiert une certaine mobilité dès que le taux de recouvrement devient voisin de 0,45. Simultanément la chaleur d'adsorption passe de 15 à 12 kcal. mole⁻¹. La rapidité avec laquelle croît alors la constante diélectrique laisse supposer que la mobilité concerne toutes les molécules adsorbées et non pas uniquement celles qui contribuent à l'achèvement du recouvrement en couche unimoléculaire. Ce résultat confirme l'existence de forces d'interaction latérale qui, seules, peuvent affaiblir la forte liaison existant entre le solide et les premières molécules adsorbées.

D'autres méthodes physiques, notamment la diffusion gazeuse à travers des membranes poreuses, permettent également de mettre en évidence une mobilité des molécules d'eau adsorbées sur alumine, à partir d'une certaine pression relative de vapeur d'eau.

L'ensemble des résultats obtenus est d'un intérêt particulier pour tous les phénomènes électrochimiques où la présence d'une phase adsorbée "liquide" peut favoriser une diffusion ionique superficielle : corrosion, conductibilité dans les diélectriques poreux ou à la surface des isolants, piles à combustible dont l'électrolyte est constitué par un adsorbat.

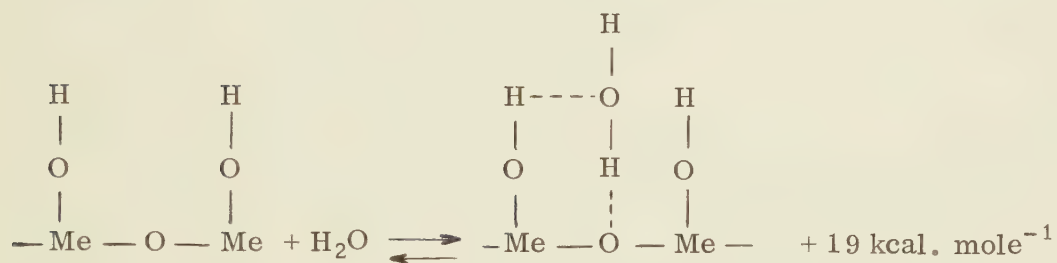
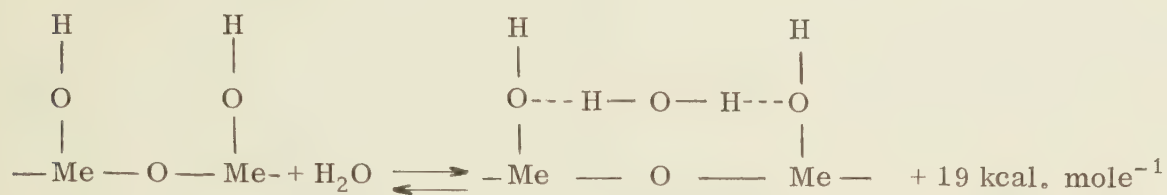
II - L'eau de constitution superficielle est retenue à la surface du solide par des liaisons beaucoup plus fortes que celles correspondant aux forces de Van der WAALS. Les énergies d'interaction sont comprises entre 19 et 40 kcal. mole⁻¹ pour l'alumine, 19 et 44 kcal. mole⁻¹ pour le gel de silice.

La détermination des chaleurs de réaction corrobore et précise les conclusions déjà émises par d'autres auteurs, selon lesquelles l'eau serait présente à la surface du solide sous deux formes différentes : à l'état moléculaire et sous forme de groupes hydroxyles.

- les groupes hydroxyles liés aux atomes métalliques se formeraient avec une chaleur de réaction de 40 kcal. mole⁻¹ pour l'alumine, 44 kcal. mole⁻¹ pour le gel de silice.

- les molécules d'eau seraient maintenues par deux très fortes liaisons hydrogène, l'une au moins mettant en jeu un groupe hydroxyle de la surface. La chaleur d'adsorption correspondante serait de l'ordre de 19 kcal. mole⁻¹ et la fixa-

tion de la molécule d'eau pourrait se faire suivant les mécanismes suivants :



BIBLIOGRAPHIE

- 1 - BÖNING - Z. techn. Phys., 1940, 252.
- 2 - EVERSLED - J. Inst. electr. Eng., 1913, 52, 51.
- 3 - CURTIS - Bull. of the Bureau of Standards, 1915, 11, 359.
- 4 - Ch. EYRAUD et M^{me} J. LENOIR - C.R. Acad. Sci., 1961, 252, 1599.
- 5 - J.L. WOOD - Brit. J. appl. Phys., 1959, 10, 404.
- 6 - W. HEUKELOM et L.L. VAN REIJEN - J. Chim. phys., 1954, 51, 632.
- 7 - K.J. KAMIYOSHI et T. ODAKE - J. chem. Phys., 1953, 21, 1295.
- 8 - J. LENNARD-JONES - Trans. Faraday Soc., 1932, 28, 333.
- 9 - H.S. TAYLOR - J. amer. chem. Soc., 1931, 53, 578.
- 10 - H.E. RIES Jr - "Catalysis", 1, p. 1, Rein. Pub. Corp., New York, 1954.
- 11 - D.M. YOUNG et A.D. CROWELL - "Physical adsorption of gases", Butterworths, London, 19.
- 12 - S. BRUNAUER - "Physical adsorption of gases and vapours", Oxford University Press London.
- 13 - M. PRETTRE - "Catalyse et Catalyseurs", Coll. "Que sais-je", Paris, 3^{ème} ed., 1961.
- 14 - I. LANGMUIR - J. amer. chem. Soc., 1918, 40, 1361.
- 15 - F. GOLDMANN et M. POLANYI - Z. phys. Chem., 1928, 132, 321.
- 16 - J.H. DE BOER et C. ZWIKKER - Z. phys. Chem., 1929, B 3, 407.
- 17 - R. ZSIGMONDY - Z. anorg. allg. Chem., 1911, 71, 356.
- 18 - A.C. FOSTER - Trans. Faraday Soc., 1932, 28, 645.
A.C. FOSTER - Discuss. FARADAY Soc., 1948, 3, 41.
- 19 - E.P. BARRETT, L.G. JOYNER et P.P. HALENDA - J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 373.
- 20 - S. BRUNAUER, P.M. EMMETT et E. TELLER - J. amer. chem. Soc., 1938, 60, 309.
- 21 - G. JURA et W.D. HARKINS - J. amer. chem. Soc., 1946, 68, 1941.
- 22 - G.D. HALSEY - J. chem. Phys., 1948, 16, 931.
- 23 - A.B.D. CASSIE - Trans. Faraday Soc., 1945, 41, 450.
- 24 - D.H. EVERETT - Trans. Faraday Soc., 1950, 46, 453.
- 25 - T.L. HILL - J. amer. chem. Soc., 1950, 72, 5347.
- 26 - G.F. HÜTTIG - Monatsh. Chem., 1948, 78, 177 et 185.
- 27 - K. J. LAIDLER - "Catalysis", 1, p. 75, Reinh. Pub. Corp., New York 1954.

- 28 - B.M.W. TRAPNELL. et D.O. HAYWARD - "Chemisorption", Butterworths, London 1964.
- 29 - H. FREUNDLICH - "Kapillarchemie", Akademische Verlagsgesellschaft, M.B.H., Leipzig, 1923.
- 30 - H. FREUNDLICH - "Colloid and Capillary Chemistry", London, Methuen, 1926.
- 31 - M. BOUDART - J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 3556.
- 32 - A.A. BALANDIN - Z. physik. Chem., 1929, B 2, 289.
- 33 - K. HAUFFE - "Advances in Catalysis", 9, p. 187, Academic Press, 1957.
- 34 - Th. WOLKENSTEIN - "Théorie électronique de la Catalyse sur les semi-conducteurs" Masson, Paris 1961.
- 35 - P.P. AIGRAIN et C.R. DUGAS - Z. Elektrochem., 1952, 56, 363.
- 36 - T.L. HILL - J. chem. Phys., 1950, 18, 246.
- 37 - G.L. KINGTON et J.G. ASTON - J. amer. chem. Soc., 1951, 75, 1929.
- 38 - P. CHICHE - J. Chim. phys., 1962, 49, 375.
P. CHICHE - J. Chim. phys., 1962, 50, 394.
- 39 - D.H. EVERETT - Trans. Faraday Soc., 1950, 46, 453.
- 40 - W. SWIETOSLAWSKI - "Microcalorimétrie", Reinhold, New York, 1946.
- 41 - F. BARRY et E. BARRETT - J. amer. chem. Soc., 1933, 55, 3088.
- 42 - A.F.H. WARD - Proc. Roy. Soc., 1931, A 133, 511.
- 43 - R.A. BEEBE - Trans. Faraday Soc., 1935, 28, 761.
- 44 - H.I. BULL, M.H. HALL et W.E. GARNER - J. chem. Soc., 1931, 837.
- 45 - J.A. MORRISON et J.M. LOSS - Discuss. Faraday Soc., 1950, 8, 321.
- 46 - W.E. GARNER et T. WARD - J. chem. Soc., 1939, 857.
- 47 - A. LENDLE - Z. phys. Chem., 1935, A 172, 77.
- 48 - A. TIAN - C.R. Acad. Sci., 1924, 178, 705.
- 49 - E. CALVET - C.R. Acad. Sci., 1948, 22, 1702.
- 50 - E. CALVET et H. PRAT - "Microcalorimétrie", Applications physico-chimiques et biologiques, Masson 1956.
- 51 - P.C. GRAVELLE - Thèse LYON 1963.
- 52 - P.C. GRAVELLE - J. Chim. phys., 1964, 61, 455.
- 53 - J.K. ROBERTS - Proc. Roy. Soc., 1935, A 152, 445.
- 54 - A.R. MILLER et J.K. ROBERTS - Proc. Cambridge Phil. Soc., 1941, 37, 82.
- 55 - J.H. DE BOER - Electron emission and adsorption phenomena. Cambridge (1935).
- 56 - J.C.P. MIGNOLET - Bull. Soc. chim. belges, 1955, 64, 126.
- 57 - P.P. AIGRAIN et C.R. DUGAS - Z. Elektrochem., 1952, 56, 363.

- 58 - F.H. CONSTABLE - Proc. Roy. Soc., 1925, A 108, 355.
- 59 - H.S. TAYLOR - Proc. Roy. Soc., 1925, A 108, 105.
- 60 - E.K. RIDEAL et B.M.W. TRAPNELL - Proc. Roy. Soc., 1951, A 205, 409.
- 61 - R.A. BEEBE et D.A. DOWDEN - J. amer. chem. Soc., 1938, 60, 2912.
- 62 - J.L. PETIT, L. SICARD et L. EYRAUD - C.R. Acad. Sci., 1961, 252, 1 740.
- 63 - J.L. PETIT - Thèse LYON 1962.
- 64 - M. RICHARD - Thèse LYON 1963.
- 65 - J.B. PERI et R.B. HANNAN - J. phys. Chem., 1960, 64, 1526.
- 66 - J.B. PERI - J. phys. Chem., 1965, 69, 211.
- 67 - J.B. PERI - J. phys. Chem., 1965, 69, 220.
- 68 - H. BOUTIN et H. PRASK - Surface Science 2, 1964, 261-266. C North-Holland Publishing Co., Amsterdam.
- 69 - J.H. DE BOER, J.M.H. FORTUIN, B.C. LIPPENS et W.H. MEIJS - J. Catalysis, 1963, 2, 1.
- 70 - R. CAILLAT, J. P. CUER, F. JUILLET, J. ELSTON, R. POINTUD, M. PRETTRE, S. TEICHNER - Bull. Soc. chim., 1959, 152.
- 71 - J.P. CUER - Thèse LYON 1960.
- 72 - J. SANLAVILLE - Thèse LYON 1956.
- 73 - D.S. MACIVER, H.H. TOBIN et R.T. BART - J. Catalysis, 1963, 2, 485.
- 74 - W.D. HARKINS et G. JURA - J. amer. chem. Soc., 1944, 66, 1366.
- 75 - Ch. EYRAUD, P. EYRAUD, P. PLURIEN, Y. TRAMBOUZE et R. COURTIAL - C.R. Acad. Sci., 1958 246, 3005.
- 76 - J.C. SAPET - Thèse LYON 1962.
- 77 - P. EYRAUD - Thèse LYON 1963.
- 78 - M.W. TAMELE - Discuss. Faraday Soc., 1950, 8, 270.
- 79 - M. GERY, J. LENOIR et Ch. EYRAUD - C.R. Acad. Sci., 1962, 254, 128.
- 80 - Ch. EYRAUD, J. LENOIR, G. SICLET, M.A. MICHOU-SAUCET et P. PIERRON - C.R. Acad. Sci., 1963, 256, 2404.
- 81 - K.C. WILLIAMS, J.L. DANIEL, W.J. THOMSON, R.I. KAPLAN et R.W. MAATMAN - J. phys. Chem., 1965, 69, 250.
- 82 - G.J. YOUNG - J. Colloid Sci., 1958, 13, 67.
- 83 - A.V. KISELEV et V.I. LYGIN - Usp. Khim., 1962, 31, 351.
- A.V. KISELEV et V.I. LYGIN - J. Colloid Sci., 1960, 22, 403.
- 84 - R.P. EISCHEMS et W.A. PLISKIN - Adv. Catal., 1958, I.
- 85 - J. FRAISSARD et B. IMELIK - Bull. Soc. chim., 1963, 1710.

- 86 - BASILA - J. Chem. Phys., 1961, 35, 1151.
- 87 - J. FRAISSARD - Thèse Paris 1961.
- 88 - SHAPIRO et WEISS - J. phys. Chem., 1953, 57, 219.
SHAPIRO et WEISS - J. phys. Chem., 1956, 60, 325.
- 89 - C. NACCACHE et B. IMELIK - Bull. Soc. chim., 1961 553.
- 90 - M. BAVEREZ et J. BASTICK - Bull. Soc. chim., 1964 3226.
- 91 - J. H. ANDERSON Jr. et WICKERSHEIM - Surface Science 2, 1964, 252-260. C North-Holland Publishing Co., Amsterdam.
- 92 - PLANCK - "Catalysis", 1, Reinh. Pub. Corp., New York 1954.
- 93 - I. V. ZHILENKOV - Zh. fiz. Khim., 1956, 30, 2519.
- 94 - G. KHODADADI - C.R. Acad. Sci., 1957, 244, 198.
- 95 - HIGUTI - Sci. Reports Tohoku, 1949, 33, 174.
- 96 - E. W. CHANNEN et McINTOSH - Canad. J. Chem., 1955, 33, 172.
- 97 - KURBATOV - Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 1948, 63, 557.
- 98 - KURBATOV - Zh. fiz. Khim., 1954, 28, 287.
- 99 - S. KUROSAKI - J. phys. Chem., 1951, 72, 688.
S. KUROSAKI - J. phys. Chem., 1954, 58, 320.
- 100 - SHIMIZU - J. chem. Soc. Japan, 1955, 76, 1125.
SHIMIZU - J. chem. Soc. Japan, 1955, 76, 1128.
- 101 - R. McINTOSH, E. K. RIDEAL et J. A. SNELGOVE - Proc. Roy. Soc., 1951, A 208, 292.
- 102 - M. FREYMANN et R. FREYMANN - J. Phys. Rad., 1954, 15, 165.
- 103 - J. L. RIVAIL - Bull. Soc. chim., 1963, 8, 8.
J. L. RIVAIL - Thèse Nancy 1964.
- 104 - G. EBERT et G. LANGHAMMER - Kolloid Z., 1961, 174, 5.
- 105 - M. FELDEN - C.R. Acad. Sci., 1959, 249, 682.
- 106 - M. FELDEN - J. Chim. phys., 1960, 5, 430.
- 107 - S. KUROSAKI - J. chem. Soc. Japan, 1950, 71, 522.
1951, 72, 688.
1951, 72, 990.
- 108 - S. KUROSAKI - J. chem. Soc. Japan, 1952, 63, 606.
- 109 - A. VON HIPPEL - Dielectric Materials and Applications. The M.I.T. Press Cambridge Massachusetts, p. 55.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

PERMITTIVITE DES MELANGES DE DIELECTRIQUES - APPLICATION A L'ADSORPTION

Vu :

Les Membres du Jury,

M. PRETTRE

J. JANIN

B. IMELIK

Y. TRAMBOUZE

Vu et approuvé

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé

le permis d'imprimer :

Lyon, le 29 juin 1965

Le Recteur,

Président du Conseil

de l'Université,

P. LOUIS

